F 3500

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

SERIA METALURGIE

TOMUL LI, ANUL 1989

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Rodica Vîlcu*
Redactor responsabil adjunct: Prof. dr.docent *Traian Demian*
Secretar științific: Prof. dr. ing. *Sergiu Călin*
Membrii: Conf. dr. ing. *Cornel Berbente;* Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan* membru corespondent al Academiei Române; Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu*; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș*; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea*; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu*; Academician *Radu Voinea*.

L: 042376

Editor: Institutul Politehnic București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10378, Calea Griviței 64—66,Bucharest ROMANIA

Sumar

M. Roşculeţ, I. Bărbulescu
Operatori integrali care generalizează ecuaţiile diferenţiale. XIV. Ecuaţii cu derivate parţiale de tip hiperbolic. Formule integrale 3

M. Rebenciuc
Asupra relaţiilor binare neomogene într-o categorie (II) (l. engleză) 11

Maria Petrescu, Mihaiela Isac, Mariana Călin
Aliaje feroase amorfe rezistente la coroziune 21

M. Ienciu, M. Buzatu, Rodica Buzatu, Mariana Dițulescu
Îmbunătăţirea caracteristicilor aliajului AlNi6 prin solidificare dirijată 27

N. Petrescu, Maria Petrescu, Mihaiela Isac, V. Olteanu
Elaborarea şi obţinerea de benzi amorfe din aliaje Cu—Zr, rezistente la coroziune . . . 29

C. Dumitrescu, R. Saban, D. Bojin, D. Bunea, C. Sandor, D. Gheorghe
Utilizarea fontelor cu grafit nodular şi masă metalică de bază pestriţă în execuţia pieselor de uzură 33

V. Brabie, P. Toboc, G. Neagu, C. Bălescu
Aspecte privind dezoxidarea şi desulfurarea oţelurilor prin injecţie de calciu 41

C. Bratu, L. Sofroni, Fl. Ştefănescu
Cercetări privind influenţa geometriei piesei asupra procesului de solidificare . . . 49

Georgeta Coşmeleaţă, M. Marin, M. Bane
Cercetări privind influenţa distribuţiei borului în austenită asupra călibilităţii unor oţeluri pentru construcţii de maşini cu conţinut scăzut în elemente scumpe şi deficitare 57

M. Chişamera, I. Ripoşan
Cercetări privind corelaţia între compoziţia chimică a modificatorilor şi tensiunea de vapori a Mg 65

Fl. Ştefănescu, C. Bratu, L. Sofroni, Teodora Sabău
Dirijarea solidificării aliajelor prin utilizarea materialelor termoizolante 73

M. Ienciu, M. Buzatu, Rodica Buzatu
Cercetări experimentale privind mecanismul şi cinetica interacţiunii titanului cu cloruri de sodiu şi bariu 83

Teodora Sabău
Analiza termodinamică a sistemelor complexe oţel turnat-forma de turnare-atmosferă gazoasă din cavitatea formei 91

V. Brabie, G. Neagu
Studii privind cinetica proceselor de dezoxidare 97

Summary

M. Roşculeţ, I. Bărbulescu
Integral Operators which Generalized Differential Equations 3

M. Rebenciuc
On binary Non-Homogeneous Relations in a Category (II) 11

Maria Petrescu, Mihaiela Isac, Mariana Călin
Amorphous Alloys Resistant to Corrosion 21

M. Ienciu, M. Buzatu, Rodica Buzatu, Mariana Dițulescu
Amelioration of Alloy AlNi6 Characteristics by Directioned Consolidation 27

N. Petrescu, Maria Petrescu, Mihaiela Isac, V. Olteanu
Elaboration of Cu—Zr Alloys Amorphous Ribbons Resistant to Corrosion 29

C. Dumitrescu, R. Saban, D. Bojin, D. Bunea, C. Sandor, D. Gheorghe
Cast Iron Use in Wear Pieces Accomplishment 33

V. Brabie, P. Toboc, G. Neagu, C. Bălescu
Some Considerations on the Deoxidation and Desulphurization Process by Calcium Injection in Molten Steel 41

C. Bratu, L. Sofroni, Fl. Ştefănescu
Researches Concerning the Influence of Piece Geometry on the Solidification Process 49

Georgeta Coşmeleaţă, M. Marin, M. Banc
Researches on B Distribution Influence in the Austenite in the Case of 0.4 %C Steels with a Low Contents in Expensive Elements 57

M. Chişamera, I. Riposan
Researches on the Correlation between the Chemical Composition of Modifying Alloys and the Vapour Pressure of Magnesium 65

Fl. Ştefănescu, C. Bratu, L. Sofroni, Teodora Sabău
The Control of Cast Alloys Solidification by Using Thermoisolating Materials . . . 73

M. Ienciu, M. Buzatu, Rodica Buzatu
Experimental Researches on the Mechanism and Kinetics of Interaction Ti with His Chlorides in Mixture of Sodium and Barium Chlorides 83

Teodora Sabău
Thermodynamic Analysis of Complexe System Cast Steel — Mould — Gaseous Atmosphere from Mould Cavity 91

V. Brabie, G. Neagu
Studies on the Kinetics of the Deoxidation Processes 97

OPERATORI INTEGRALI CARE GENERALIZEAZĂ ECUAŢIILE DIFERENŢIALE
XIV. ECUAŢII CU DERIVATE PARŢIALE DE TIP HIPERBOLIC. FORMULE INTEGRALE

M. N. ROŞCULEŢ, I. BĂRBULESCU *

Fie $f(x, y)$, $x, y = (x_1, x_2,...,x_n)$ o funcţie analitică în $D \subset R^{n+1}$ şi $S_{n+1}(R, x, y)$ o sferă de rază R şi centru (x, y) interioară lui D. Autorii stabilesc relaţia integrală (14), din care obţin
Teorema 2. O funcţie $f(x, y)$, analitică în $D \subset R^{n+1}$, soluţie a ecuaţiei cu derivate parţiale

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2\Phi}{\partial x_n^2} - n\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} = 0,$$

satisface pentru orice sferă $S_{n+1} \subset D$, relaţia integrală

$$\int_{S_{n+1}} R^2(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 - n\eta^2)\, f(x + R\xi,\ y + R\eta)\, dv_{n+1} = 0.$$

1. Fie $f(x, y)$, $x = (x_1, x_2,...,x_n)$, o funcţie analitică în $D \subset \mathbb{R}^{n+1}$ şi $S_{n+1}(R, x, y)$ o sferă de rază R, de centru (x, y), interioară lui D.

Să considerăm integrala

$$I = \int_{S_{n+1}} R^2(\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 - a^2\eta^2)\, f(x + R\xi,\ y + R\eta)\, dv_{n+1} \qquad (1)$$

unde am notat

$$(x + R\xi,\ y + R\eta) = (x_1 + R\xi_1, \ldots, x_n + \xi_n,\ y + R\eta),$$

cu $\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 + \eta^2 = 1$ şi dv_{n+1} elementul de volum al lui $S(R, x, y)$; $a \in \mathbb{R}$ sau $\mathbb{C}$.

Funcţia f fiind analitică în D, putem scrie în interiorul lui D

$$f(x + R\xi, y + R\eta) = f(x, y) +$$

$$+ \sum_1^\infty \frac{R^p}{p!}\left(\xi_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \ldots + \xi_n\frac{\partial}{6x_n} + \eta\frac{\partial}{\partial y}\right)^{(p)} f(x, y), \qquad (2)$$

* Prof. dr. ing; Lector, Universitatea Craiova

Avem şi

$$\frac{R^p}{p!}\left(\xi_1\frac{\partial}{\partial x_1}+\xi_2\frac{\partial}{\partial x_2}+\ldots+\xi_n\frac{\partial}{\partial x_n}+\eta_1\frac{\partial}{\partial y}\right)^p=$$

$$=\sum\frac{R^p}{p_1!p_2!\ldots p_n!q!}\frac{\partial^p}{\partial x_1^{p_1}\ldots\partial x_n^{p_n}\partial y^q}, \tag{2'}$$

cu $p_1+p_2+\ldots+p_n+q=p.$

Dacă introducem pe (2) şi (2') în (1) apar integrale de forma

$$I_p=\frac{1}{p_1!p_2!\ldots p_n!q!}\int_{S_{n+1}}R^{p+2}(\xi_1^2+\ldots+\xi_n^2-a^2\eta^2)\xi^{p_1}\ldots\xi_n^{p_n}\eta^q dv_{n+1}$$

care sînt nule dacă nu toţi p_i, q sînt pari. Pentru $p_i=2\bar{p}_i$, $q=2\bar{q}$ obţinem integralele nenule

$$I_{2p}=\frac{1}{(2p_1)!\ldots(2p_n)!(2q)!}\int_{S_{n+1}}R^{2p+2}(\xi_1^2+\ldots+\xi_n^2-a^2\eta^2)\xi^{2p_1}\ldots\xi_n^{2p_n}\eta^{2q}dv_{n+1} \tag{3}$$

Integrala (1) după operaţiile de mai sus şi după efectuarea calculelor se scrie

$$I=E_0f(x,\eta)+\sum_{k=1}^{\infty}E_{2k}f(x,y), \tag{4}$$

unde E_{2k} este un operator diferenţial liniar de ordin $2k$.

2. Calculul operatorilor E_{2k}. a) Operatorul E_0 este o constantă dată de

$$E_0=\int_{S_{n+1}}R^2(\xi_1^2+\xi_2^2+\ldots+\xi_n^2-a^2\eta^2)\,dv_{n+1}=2(n-a^2)\frac{\pi^{\frac{n+1}{2}}R^{n+3}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+2\right)}. \tag{5}$$

b) Operatorul E_2 este de forma

$$E_2=\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\beta\frac{\partial^2}{\partial y^2}, \tag{6}$$

unde

$$\alpha_k=\frac{1}{2!}\int_{S_{n+1}}R^4(\xi_1^2+\xi_2^2+\ldots+\xi_n^2-a^2\eta^2)\,\xi_k^2dv_{n+1}=$$

$$=\frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}}R^{n+5}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+3\right)}\cdot 2\cdot(n+2-a^2);$$

β este dat de

$$\beta = \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+5}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+3\right)} \cdot \frac{1}{2!}\left(n!\frac{2!2!}{1!1!} - a^2\frac{4!}{1!}\right) =$$

$$= \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+5}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+3\right)} 2\cdot(n-3a^2).$$

Lema 1. Operatorul E_2 se scrie

$$E_2 = A_2\left(\sum_1^n (n+2-a^2)\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + (n-3a^2)\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \tag{7}$$

cu

$$A_2 = 2\frac{\pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+5}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+3\right)}, \tag{7'}$$

Observație. Pentru $a^2 = -1$, E_2 este operatorul eliptic

$$\sum_1^n \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2},$$

iar pentru $a^2 = n$ devine operatorul hiperbolic

$$\sum_1^n \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - n\frac{\partial^2}{\partial y^2},$$

în afara unui coeficient numeric.

c) Operatorul E_4 este de asemenea omogen și liniar în $\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y}$, de ordin patru. Dacă scriem

$$E_4 = \sum_1^n \alpha_k \frac{\partial^4}{\partial x_k^2} + \sum_{i>j=1}^n \beta_{ij}\frac{\partial^4}{\partial x_i^2 \partial x_i^2} + \sum_{i=1}^n \gamma_i \frac{\partial^4}{\partial x_i^2 \partial y^2} + \delta\frac{\partial^4}{\partial y^4},$$

obținem succesiv

$$\alpha_k = \frac{1}{4!}\int_{S_{n+1}} R^6(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 - a^2\eta^2)\eta^4\, dv_{n+1} =$$

$$= \frac{R^{n+7}\Pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+4\right)}(n+4-a^2),$$

$$\beta_{ij} = \frac{1}{2\,!2\,!}\int_{S_{n+1}} R^6(\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 - a^2\eta_i^2)\xi_i^2\xi_j^2\,\mathrm{d}v_{n+1} =$$

$$= \frac{R^{n+7}\Pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+4\right)}\,2\cdot(n+4-a^2).$$

avem şi

$$\gamma_i = \frac{1}{2\,!2\,!}\int_{S_{n+1}} R^6(\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 - a^2\eta_i^2)\xi_i^2\eta^2\,\mathrm{d}v_{n+1} =$$

$$= \frac{R^{n+7}\Pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+4\right)}\,2\cdot(n+2-3a^2);$$

în fine

$$\delta = \frac{1}{4\,!}\int_{S_{n+1}} R^6(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 - a^2\eta_i^2)\eta^4\,\mathrm{d}v_{n+1} =$$

$$= \frac{R^{n+7}\Pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+4\right)}\cdot(n-5a^2).$$

Lema 2. Operatorul E_4 se scrie

$$E_4 = A_2\cdot\left[\sum_{i=1}^{n}(n+4-a^2)\frac{\partial_4}{\partial x_i^4} + 2(n+4-a^2)\sum_{i>j=1}^{1}\frac{\partial^4}{\partial x_i^2\partial x_j^2} + \right.$$

$$\left. + 2(n+2-3a^2)\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial_4}{\partial x_i^2\partial y^2} + (n-5a^2)\frac{\partial^4}{\partial y^4}\right]. \qquad (8)$$

cu $$A_4 = (n-5a^2)\cdot\frac{R^{n+7}\Pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+4\right)}\cdot$$

Observaţie. Pentru $a^2 = -1$, E_4 este operatorul elipt ic

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^2,$$

iar pentru $a^2 = n$ operatorul E_4 se scrie

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - n\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right),$$

în afara unor factori numerici.

3. Operatorul E_{2p}. Întrucît cazul $a^2 = -1$, a făcut obiectul a numeroase cercetări, să ne ocupăm de cel pentru care $a^2 = n$. În consecință pentru operatorul E_{2p} ce intervine în (4), coeficientul lui

$$\frac{\partial^{2p}}{\partial x_1^{2p_1} \ldots \partial x_n^{2p_n} \partial y^{2q}}, \quad p_1 + p_2 + \ldots + p_n + q = p, \tag{9}$$

pentru $a^2 = n$, este dat de

$$\alpha_{2p_1 \ldots 2p_n 2q} = \frac{1}{(2p_1)! \ldots (2p_n)!(2q)!} \int_{S_{n+1}} R^{2p+2}(\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 - n\eta^2)\xi_1^{2p_1} \ldots \xi_n^{2p_n}\eta^{2q} dv_{n+1} \tag{10}$$

Obținem efectiv

$$\alpha_{2p_1 \ldots 2q} = \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+2p+3}}{(2p_4)! \ldots (2q)!\, \Gamma\left(\frac{n+1}{2} + p + 2\right)} \cdot A$$

cu A dat de

$$A = \sum_{i=1}^{n} \frac{(2p_i + 1)\, 2(2p_1)! \ldots (2p_n)!\,(2q)!}{p_1 \ldots p_n!\, q!} - n\frac{(2p_1)! \ldots (2p_n)!(2(q+1))!}{p_1! \ldots p_n!(q+1)!}$$

După efectuarea calculelor obținem

$$\alpha'_{2p_1, \ldots, 2p_n, 2q} = \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+2p+3}}{p_1! p_2! \ldots p_n! q!} \cdot \frac{4(p_1 + \ldots + p_n - nq)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2} + p + 2\right)} \tag{10'}$$

Să arătăm că în afara unui factor numeric operatorul E_{2p} se scrie ca un produs

$$E_2 \cdot E^*_{2p-2}, \tag{11}$$

cu

$$E_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - n\frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

şi

$$E^*_{2p-2} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)^{p-1}.$$

Coeficientul aceluiaşi operator diferenţial (9) îl vom obţine acum din produsul operatorilor (11). Din

$$\left(\sum \frac{p_i(p-1)!}{p_i! \ldots p_n! \cdot q!} \cdot \frac{\partial^{2p_1}}{\partial x_1^{2p_1}} \ldots \frac{\partial^{2p_i-2}}{\partial x_i^{2p_i-2}} \ldots \frac{\partial x^{2p_n}}{\partial x_p^{2p_n}} \cdot \frac{\partial^{2q}}{\partial y^{2q}} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - n \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \qquad p_1 + \ldots + p_n + q = p$$

rezultă că este dat de

$$\frac{(p-1)!}{p_1! \ldots p_n! q!} (p_1 + p_2 + \ldots + p_n - nq)$$

deci factorul de proporţionalitate este numărul

$$\frac{4}{(p-1)!} \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+2p+3}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2} + p + 2 \right)} \tag{12}$$

independent de p_i şi q. Am demonstrat

Lema 3. Operatorul diferenţial E_{2p} ce intervine în relaţia integrală (4), omogen, de ordin $2p$ în $\frac{\partial}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial}{\partial x_n}, \frac{\partial}{\partial y}$, pentru $\alpha^2 = n$, se scrie sub forma

$$E_{2p} = E_2 \cdot \Delta^{p-1}, \tag{13}$$

unde

$$E_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - n \frac{\partial^2}{\partial y^2}; \tag{13'}$$

$$\Delta^{p-1} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)^{p-1}. \tag{13''}$$

4. Relaţii integrale. Utilizînd lemele 1,2 şi 3, obţinem

Teorema 1. Fie $f(x_1, x_2, \ldots, x_n, y)$ o funcţie analitică în $D \subset R^{n+1}$. Pentru orice sferă $S_{n+1}(R, x, y)$ de centru $(x, y) = (x_1, x_2, \ldots, x_n, y)$ şi rază R interioară lui D are loc relaţia integrală

$$\int_{n+1} R^2(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 - n\eta^2) f(x + R\xi y + R\eta) \, dv_{n+1} =$$

$$= 4 \cdot \frac{\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+3}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+2\right)} \left[\frac{2R^2}{n+5} E_2(f(x, y)) + \right.$$

$$+ \frac{2^2 R^4}{(n+5)(n+7)1!} E_2 \Delta(f(x, y)) + \ldots + \tag{14}$$

$$\left. + \frac{2^p R^{2p}}{(p-1)!\,(n+5)!(n+7)\ldots(n+2p+3)} E_2\, \Delta^{p-1}(f(x, y)) + \ldots \right],$$

cu $(x + R\xi, \ y + R\eta) = (x_1 + R\xi_1, \ldots, \ x_n + R\xi_n, \ y + R\eta)$.

Demonstrație. Rezultă din cele trei leme demonstrate deoarece $E_0 = 0$, pentru $a^2 = n$; q.e.d.

Observații. 1. Pentru $a^2 = -1$, $E_0 \neq 0$, iar operatorul E_2 este identic cu laplacianul Δ; regăsim rezultate cunoscute [1].

2. Termenul din partea a doua din (14) se mai scrie

$$\frac{8\Pi^{\frac{n+1}{2}} R^{n+5}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}+3\right)} E_2 \left[f(x, y) + \frac{2R^2}{1!\,(n+7)} \Delta f(x, \eta) + \ldots \right. \tag{14'}$$

$$\left. \ldots + \frac{R^{2p} 2^p}{p!(n+7)\,(n+9)\ldots(n+2p+5)} \Delta^p f\,(x, y) + \ldots \right]$$

unde E_2 este operatorul hiperbolic (13') iar Δ laplacianul din (13'').

Teorema 2. Fie $f(x_1, x_2, \ldots, x_n, y)$ o funcție analitică în $D < R^{n+1}$ soluție a ecuației cu derivate parțiale

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_n^2} - n \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0; \tag{15}$$

pentru orice sferă $S_{n+1}(R, x, y)$ de centru (x, y) și rază R, interioară lui D are loc relația integrală

$$\int_{S_{n+1}} R^2(\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 - n\eta^2)\, f(x + R\xi_1\, y + R\eta)\, dv_{n+1} = 0 \tag{16}$$

Demonstrație. Rezultă din observația 2; q.e.d.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. N. Roșculeț*, Ecuații diferențiale și aplicații. Analiticitate. Operatori integrali. Formule de medie, Ed. Acad. R.S.R., Buc., 198 4.

Opérators intégraux qui généralizent les équations aux dérivées partielles. XIV Equations aux dérivées partielles de type hypérbolique. Formules intégrales. Soient $f(x, y)$ une fonction analytiqueen $D \subset R^{n+1}$ et $S_{n+1}(R, x, y)$ une sphère de rayon R et centre (x, y) intérieure à D.

Les AA. établissent la rélation intégrale (14) et le Théorème 2. Une fonction analytique en $D \subset R^{n+1}$, solution de l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2} + \ldots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_n^2} - n \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0,$$

pour toute sphère $S_{n+1} \subset D$, satisfait la relation intégrale

$$\int_{S_{n+1}} R^2(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 - n\eta^2) f(x + R\xi, y + R\eta)\, dv_{n+1} = 0$$

ON BINARY NON-HOMOGENEOUS RELATIONS IN A CATEGORY (2)

M. REBENCIUC*

According to the stated background in the previous part of the paper — a wellpowered and wellcopowered category with products, coproducts and triangular decomposition and in particular a topos — in this part of the paper it is continued the presentation of some properties of the relations and the operations which are usually in Set (the category of sets), defined on the set of binary non-homogeneous relations. More exactly, it proves that the connection properties between composition and inclusion, (finite) intersection and (finite) union are well preserved.

We will begin to recall some observations relating to the stated-background in the previous part of the paper — a wellpowered and wellcopowered category with products, coproducts and triangular decomposition and in particular a topos.

A wellpowered and wellcopowered category $\mathscr{C}$ with products, coproducts and triangular decomposition (finite intersections) has intersections, images (even minimal triangular decomposition), fibered products and fibered coproducts ($\mathscr{C}$ is complete and cocomplete) [2, 7].

In particular, a topos $\mathscr{E}$ has (in addition) finite unions and unique triangular decomposition, but has only finite intersections [5, 7].

In the following it was denoted by $\mathrm{Rel}\,(A, B)$ the set of binary non-homogeneous relations on A, B (from A to B), where A, B are objects of $\mathscr{C}$ or $\mathscr{E}$. An element of $\mathrm{Rel}\,(A, B)$ will be indicated by the equivalent forms :

1) a subobject $r : R \hookrightarrow A \times B$ of the finite product $A \times B$;

2) two morphisms $r_A : R \to A$, $r_B : R \to B$, so that the morphism induced by the set $\{r_A, r_B\}$, $\langle r_A, r_B\rangle : R \to A \times B$ (the unique morphism in $\mathscr{C}(R, A \times B)$ or $\mathscr{E}(R, A \times B)$ such that $p_1\langle r_A, r_B\rangle = r_A$, $p_2\langle r_A, r_B\rangle = r_B$) is monomorphism [6, 7]. We will recall the definitions used in the demonstration of the connection properties between composition and inclusion, (finite) intersection and (finite) union [6, 7]. These properties will be named "Properties of composition".

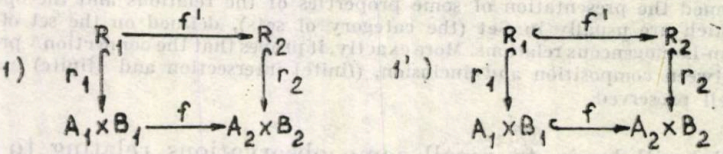
Definition (of inclusion). A relation $r_1 \in \mathrm{Rel}(A, B)$ is included (contained) in a relation $r_2 \in \mathrm{Rel}\,(A, B)$, $r_1 \subseteq r_2$ if the monomorphism r_1 factors through r_2.

Definition (of equality). Two relations $r_i \in \mathrm{Rel}(A, B)$, $i \in \{1, 2\}$ are equal, $r_1 = r_2$ if $r_1 \subseteq r_2$ and $r_2 \subseteq r_1$.

* Lecturer, Mathematics Dept.

Definition (of intersection). A relation $r \in \mathrm{Rel}\,(A, B)$ is called the intersection (finite intersection) of the set (finite set) of relations $\{r_i\} \subset \subset \mathrm{Rel}\,(A, B)$ and is denoted by $\cap\, r_i$ if for each index i, $r \subseteq r_i$ and every morphism $f \in \mathscr{C}\,(X, A \times B)$ which factors through each r_i factors (necessarily in an unique way) through r.

Definition (of the relations $\overset{f}{\rightarrow}$, $\overset{f}{\hookrightarrow}$, $\rightarrow$, $\hookrightarrow$). Let $r_i \in \mathrm{Rel}\,(A_i, B_i)$, $r_i : R_i \hookrightarrow A_i \times B_i$, $i \in \{1, 2\}$ and $f \in \mathscr{C}\,(A_1 \times B_1,\ A_2 \times B_2)$ be relations, respectively a morphism (monomorphism). The relation r_1 is carried into (induced by) r_2 by the morphism (monomorphism) f, $r_1 \overset{f}{\rightarrow} r_2$ $(r_1 \overset{f}{\hookrightarrow} r_2)$ with commutative diagram, respectively fibered product if there exists a morphism (monomorphism) $f' \in \mathscr{C}\,(R_1, R_2)$ such that the diagram 1) (1')



is commutative, respectively fibered product.

The relation r_1 is carried into (induced by) r_2, $r_1 \rightarrow r_2 (r_1 \hookrightarrow r_2)$ with commutative diagram, respectively fibered product if there is a morphism (monomorphism) $f \in \mathscr{C}(A_1 \times B_1,\ A_2 \times B_2)$ such that $r_1 \overset{f}{\rightarrow} r_2$. $(r_1 \overset{f}{\hookrightarrow} r_2)$ with commutative diagram, respectively fibered product.

Definition (of the relations $\{\ \}\rightarrow$, $\{\ \}\hookrightarrow$, $\{\ \}\overset{f}{\rightarrow}$, $\{\ \}\overset{f}{\hookrightarrow}$). A set (finite set) of relations $\{r_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1, B_1)$ is carried into (induced by) $r \in \mathrm{Rel}\,(A_2, B_2)$ (by the morphism (monomorphism) f), $\{r_i\} \rightarrow r$ $(\{r_i\} \hookrightarrow r)$ $(\{r_i\} \overset{f}{\rightarrow} r (\{r_i\} \overset{f}{\hookrightarrow} r))$ if for each index i the relation r_i is carried into (induced by) r by the same morphism (monomorphism) (by the morphism (monomorphism) f) with commutative diagram.

Definition (of union). A relation $r \in \mathrm{Rel}\,(A_1, B_1)$ is called the union (finite union) of the set (finite set) of relations $\{r_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(A_1, B_1)$ and is denoted by $\cup\, r_i$ if has the following properties :

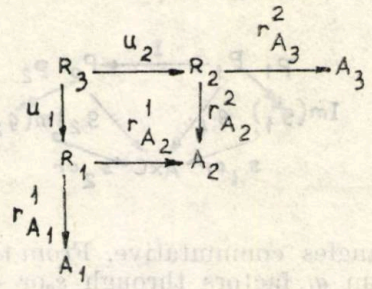
1) for each index i, $r_i \subseteq r$;

2) for any morphism $f \in \mathscr{C}\,(A_1 \times B_1,\ A_2 \times B_2)$, if $\{r_i\} \overset{f}{\rightarrow} r'$, where $r' \in \in \mathrm{Rel}(A_2, B_2)$, then $r \overset{f}{\rightarrow} r'$.

Definition (of composition). The composition (product, composite relation) of the binary non-homogeneous relations $r_i \in \mathrm{Rel}\,(A_i, A_{i+1})$, $r_i = \langle r^i_{A_i}, r^i_{A_{i+1}} \rangle : R_i \hookrightarrow A_i \times A_{i+1}$, $i \in \{1, 2\}$ is the binary relation $r_3 \in \mathrm{Rel}\,(A_1, A_3)$, denoted $r_2 \circ r_1$ and defined by

$$r_3 : \mathrm{Im}(R_3 \xrightarrow{\langle r^1_{A_1} u_1,\ r^2_{A_3} u_2 \rangle} A_1 \times A_3) \hookrightarrow A_1 \times A_3$$

making the square of the diagram



cartesian.

Finally we mention that the definitions above and the following proofs (which are given for a wellpowered and wellcopowered category $\mathscr{C}$ with products, coproducts and triangular decomposition) are valid for a topos $\mathscr{E}$.

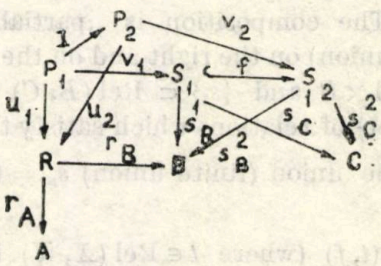
Properties of Composition

Lemma 1. (The composition is compatible with the inclusion on the right and on the left). Let $r, r_i \in \mathrm{Rel}(A, B)$, $s, s_i \in \mathrm{Rel}(B, C)$, $i \in \{1, 2\}$ be relations. The following implications are true:

RC) if $s_1 \subseteq s_2$, then $s_1 \,\mathrm{or}\, \subseteq s_2 \,\mathrm{or}$;

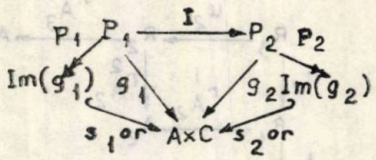
LC) if $r_1 \subseteq r_2$, then $s \,\mathrm{or}_1 \subseteq s \,\mathrm{or}_2$.

Proof. We consider the relations $r = \langle r_A, r_B \rangle : R \hookrightarrow A \times B$, $s_i = \langle s_B^i, s_C^i \rangle : S_i \hookrightarrow B \times C$, $i \in \{1, 2\}$ and the inclusion $s_1 \subseteq s_2$. It follows that the relation s_1 factors through s_2 (there exists the equalities $s_1 = \langle s_B^1, s_C^1 \rangle = s_2 f = \langle s_B^2, s_C^2 \rangle f = \langle s_B^2 f, s^{\sim} f \rangle$ or $s_B^1 = s_B^2 f$, $s_C^1 = s_C^2 f$, where $f \in \mathscr{C}(S_1, S_2)$ is monomorphism). For $i \in \{1, 2\}$ the products $s_i \,\mathrm{or} : Im(P_i \xrightarrow{s_i} A \times C) \hookrightarrow A \times C$, $g_i = \langle r_A u_i, s_C^i v_i \rangle$ are defined by the diagram



with the squares cartesian (and the right hand triangles commutative). It is easy to see that $r_B u_1 = s_B^1 v_1 = s_B^2 f v_1$, so that there exists (uniquely) a morphism $1 \in \mathscr{C}(P_1, P_2)$ which makes the left hand triangles commutative (there exists the equalities $u_1 = u_2 1$, $f v_1 = v_2 1$). It follows that $g_1 = \langle r_A u_1, s_C^1 v_1 \rangle = \langle r_A u_2 1, s_C^2 f v_1 \rangle = \langle r_A u_2 1, s_C^2 v_2 1 \rangle = \langle r_A u_2, s_C^2 v^2 \rangle 1 = g_2 1$.

Taking in addition the minimal triangular decompositions of the morphisms g_i, $i \in \{1, 2\}$ it obtains the diagram



with all of the triangles commutative. From the equality $g_1 = (s_2 \text{ or})(p_2 1)$ — the morphism g_1 factors through $s_2$or — and by the definition of the image of the morphism g_1 it follows that the relation $s_1$or factors through $s_2$or, that is the inclusion $s_1\text{or} \subseteq s_2\text{or}$.

Similarly it proves the remaining implication using the morphisms $g_i = \langle r_A^i u_i,\ s_C v_i \rangle$, where $r_i = \langle r_A^i,\ r_B^i \rangle : R_i \hookrightarrow A \times B$, $s = \langle s_B,\ s_C \rangle : S \hookrightarrow B \times C$, $i \in \{1, 2\}$.

Theorem 2. (The composition is subdistributive relating to the intersection on the right and on the .left). Let $r \in \text{Rel}(A, B)$, $s \in \text{Rel}(B, C)$ and $\{r_i\} \subset \text{Rel}(A, B)$, $\{s_i\} \subset \text{Rel}(B, C)$ be relations, respectively sets (finite sets — for a topos ξ) of relations. The following inclusions are true :

RSD) $(\cap s_i)\,\text{or} \subseteq \cap (s_i \text{ or})$;

LSD) so $(\cap r_i) \subseteq \cap (\text{so} r_i)$.

Proof. For each index i of a set (particularly finite), $\cap s_i \subseteq s_i$, so that according to Lemma 1., *RC*), we obtain the inclusion $(\cap s_i)\text{or} \subseteq s_i$ or, that is the monomorphism $(\cap s_i)$ or factors through the relation $s_i\text{or} \in \text{Rel}(A, C)$. Using once more the definition of intersection, it follows that the monomorphism (the binary non-homogeneous relation) $(\cap s_i)$ or factors (uniquely) through the relation $\cap (s_i \text{ or}) \in \text{Rel}(A, C)$, i.e. $(\cap s_i)\,\text{or} \subseteq \cap (s_i \text{or})$.

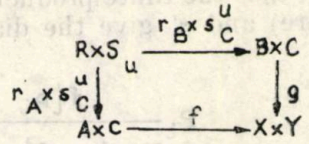
Similarly it proves the remaining inclusion using Lemma 1., LC).

Theorem 3. (The composition is „partially" distributive relating to the union (finite union) on the right and on the left). Let $r \in \text{Rel}(A, B)$, $r = \langle r_A,\ r_B \rangle : R \hookrightarrow A \times B$ and $\{s_i\} \subset \text{Rel}(B, C)$ be a relation, respectively a set (finite set) of relations which satisfy the following conditions :

US) There exists the union (finite union) $s_u = \bigcup s_i$, $s_u = \langle s_B^u,\ s_C^u \rangle : S_u \hookrightarrow B \times C$.

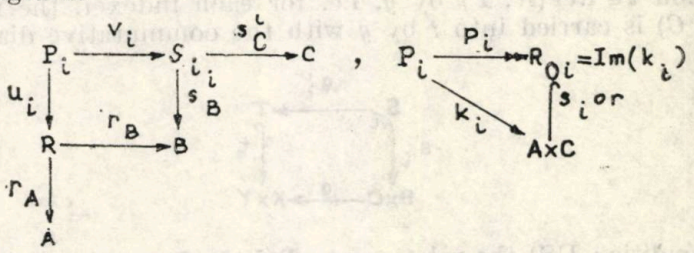
RC) For any pair (t, f) (where $t \in \text{Rel}(X, Y)$ is relation, $f : A \times C \to X \times Y$ is morphism and X and Y are objects of $\mathscr{C}$ or $\mathscr{E}$) there exists a morphism $g : B \times C \to X \times Y$ such that if the set (finite set) of relations $\{s_i \text{ or}\} \subset \text{Rel}(A, C)$ is carried into t by the morphism f, then the set (finite (set $\{s_i\} \subset \text{Rel}(B, C)$ is carried into t by the morphism g

and the coangle $A \times C \xleftarrow{r_A \times s_C^u} R \times S_u \xrightarrow{r_B \times s_C^u} B \times C$ can be embedded in the commutative square

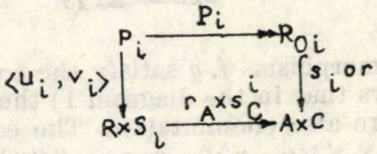


Then also exists the union (finite union) $\cup$ (s_i or) and the equality RD) ($\cup s_i$) or $= \cup(s_i$ or). For a relation $s \in \mathrm{Rel}\,(B, C)$ and a set (finite set) of relations $\{r_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(A, B)$ which satisfy the similar conditions UR) and LC) the "partial" distributivity on the left, that is the existence of the union (finite union) $\cup$ (sor_i), respectively the equality LD) so $(\cup r_i) = \cup\,(\mathrm{sor}_i)$ is also true. Mention that for a topos $\mathscr{E}$ and finite sets $\{s_i\}$ and $\{r_i\}$ the conditions US), UR) are not necessary.

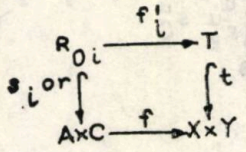
Prof. We prove the "partial" distributivity on the right. For this according to the hypothe-sis let be $s_i = \langle s_B^i, s_C^i \rangle : S_i \rightarrowtail B \times C$, where i belongs to a set (finite set). Each product $s_i \mathrm{or} \in \mathrm{Rel}\,(A, C)$ is defined by the diagrams



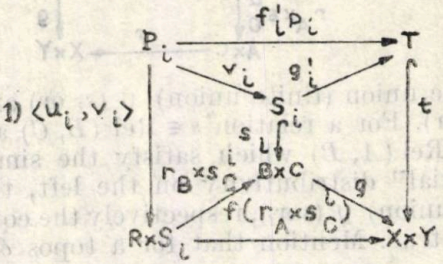
with $k_i = \langle r_A u_i, s_C^i v_i \rangle$, the square cartesian and the triangle commutative given by the minimal triangular decomposition of the morphism k_i : $P_i \to A \times C$. Furthermore the morphism $k_i : P_i \to A \times C$ is obtained by the composition of the morphisms $P_i \xrightarrow{\langle u_i, v_i \rangle} R \times S_i \xrightarrow{r_A \times s_C^i} A \times C$ so that the square



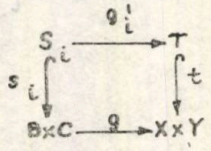
is commutative. For any pair (t, f) (where $t \in \mathrm{Rel}\,(X, Y)$ is relation $f : A \times C \to X \times Y$ is morphism and X and Y are objects of $\mathscr{C}$ or $\mathscr{E}$ suppose that the set (finite set) of relations $\{s_i \mathrm{or}\} \subset \mathrm{Rel}\,(A, C)$ is carried into t by the morphism f, i.e. for each index i, the relation $s_i \mathrm{or} \in \mathrm{Rel}\,(A)$ $C)$ is carried into the relation t: $T \rightarrowtail X \times Y$ by the morphism f with the commutative diagram



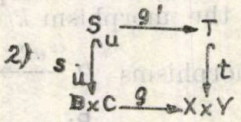
The property of transitivity applied to the above commutative squares and the fact that $r_B \times s'_C$ is the finite product of the morphisms r_B(of the above cartesian square) and s'_C give the diagram



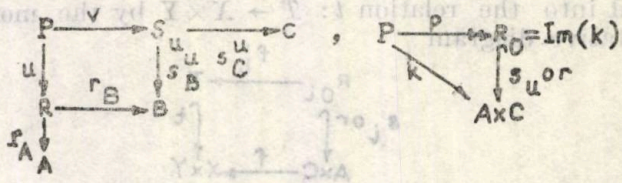
with the great square and the left hand square commutative. The condition RC) assures that there exists a morphism $g : B \times C \to X \times Y$ such that the set (finite set) of relations $\{s_i\} \subset \mathrm{Rel}\,(B, C)$ is carried into the relation $t \in \mathrm{Rel}\,(X, Y)$ by g, i.e. for each index i, the relation $s_i \in \in \mathrm{Rel}\,(B, C)$ is carried into t by g with the commutative diagram



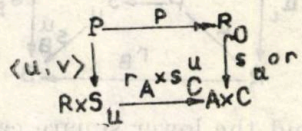
By the condition US) the relation $s_u \in \mathrm{Rel}\,(B, C)$ is also carried into the relation $t \in \mathrm{Rel}\,(X, Y)$ by g with the commutative diagram



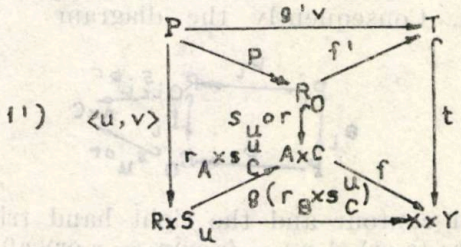
Supposing that the morphisms f, g satisfy the condition 3) $g\,(r_B \times s^i_C) = = f\,(r_A \times s^i_C)$ it follows that in the diagram 1) the right hand square and the lower triangle are also commutative. The equalities $t(f'_i p_i) = f(r_A \times \times s^i_C)\langle u_i, v_i\rangle = g(r_B \times s^i_C)\langle u_i, v_i\rangle = g s_i v_i = t(g'_i v_i)$ and the fact that t is monomorphism imply that in the diagram 1) the upper triangle is also commutative, that is for each index i the morphisms f'_i and g'_i satisfy the condition 4) $g'_i v_i = f'_i p_i$. The product s_u or $\in \mathrm{Rel}\,(A, C)$, s_u or : $R_0 \hookrightarrow \hookrightarrow A \times C$ is defined by the diagrams



with $k = \langle r_A u, s_C^u v\rangle$, the square cartesian and the triangle commutative given by the minimal triangular decomposition of the morphism k: $P \to A \times C$. This is obtained by the composition of the morphisms $P \xrightarrow{\langle u, v\rangle} R \times S_u \xrightarrow{r_A \times s_C^u} A \times C$ so that the square



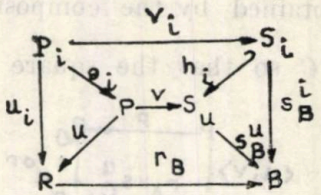
is commutative. The property of transitivity applied to the diagram which follows from the fact that $r_B \times s_C^u$ is the finite product of the morphisms r_B (of the above cartesian square) and s_C^u and to the diagram 2), put together gives the diagram



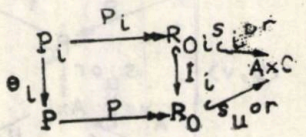
with the great square and the left hand square commutative. The commutativity of the lower triangle results from the condition RC). If (in addition) there is a morphism $f' : R_0 \to T$ such that the upper triangle is commutative (the morphisms f' and g' satisfy the condition 4') $g'v = f'p$), then from the equalities $(tf')p = tg'v = g(r_B \times s_C^u)\ \langle u, v\rangle = f(r_A \times s_C^u)\ \langle u, v\rangle = (f(s_u \text{ or}))\ p$ and the fact that $p : P \twoheadrightarrow R_0$ is epimorphism it follows that in the diagram 1') the right hand square is also commutative, which means that the relation s_u or $\in$ Rel (A, C) is carried into the relation $t \in$ Rel (X, Y) by the morphism f with commutative diagram. Furthermore, the relation s_u or $\in$ Rel (A, C) contains all of the relations s_i or $\in$ Rel (A, C), since each index i, $s_i \subseteq s_u$ and according to Lemma 1., RC). Therefore the relation s_u or is the union (finite union) of the set (finite set) of relations $\{s_i \text{ or}\}$. It is easy to see that the equality $g(r_B \times s_C^u) = f(r_A \times s_C^u)$ imply the condition 3). Indeed, for each index i, the inclusion $s_i \subseteq s_u$ gives the factorisation $s_i = s_u h_i$ or $s_B^i = s_B^u h_i$, $s_C^i = s_C^u h_i$ with $h_i : S \hookrightarrow S_u$ a monomorphism. Consequently we obtain the equalities $g(r_B X s_C^i) = g(r_B X s_C^u)(1_R X h_i) = f(r_A X s_C^u)(1_R X h_i) = f(r_A X s_C^i)$.

The proof is complete if can be constructed a morphism $f' : R_0 \to T$ which, together with the morphism $g' : S_u \to T$ satisfy the condition 4'). For this using the definition of the products s_i or, s_u or and the inclusion

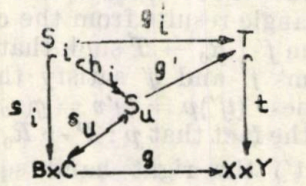
$s_i \subseteq s_u$ it follows the diagram



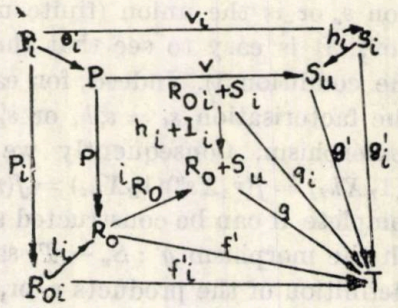
with the great square and the lower square cartesian and the right hand triangle commutative. For each index i, from the equalities $r_B u_i = s_B^i v_i = s_B^u h_i v_i$ it results that there is an unique morphism $\theta_i : P_i \to P$ such that $u_i = u\theta_i$, $v\theta_i = h_i v_i$ (the left hand triangle and the upper square are commutative). In addition $k_i = \langle r_A u_i, s_C^i v_i \rangle = \langle r_A u \theta_i, s_C^u h_i v_i \rangle = \langle r_A u \theta_i, s_C^u v \theta_i \rangle = \langle r_A u, s_C^u v \rangle \theta_i = k\theta_i$ or $(s_i \text{ or}) p_i = (s_u \text{ or}) p \theta_i$. The inclusion $s_i \text{or} \subseteq s_u$ or gives the factorisation $s_i \text{ or} = (s_u \text{or}) 1_i$, with $1_i : R_{0i} \hookrightarrow R_0$ a monomorphism. Consequently the diagram



has the polygonal contour and the right hand triangle commutative. From the equalities $(s_u \text{or})\ (1_i p_i) = (s_i \text{or}) p_i = s_u \text{or})(p\theta_i)$ it follows that the square is also commutative. The diagram



has the squares and the left hand triangle commutative. From the equalities $tg'_i = gs_i = gs_u h_i = t(g'h_i)$ it follows that the upper triangle is commutative. Using (in addition) the condition 4) we obtain the diagram



with the great square, the left hand square, the upper square and the right hand triangle commutative. Consider $R_{0i} + S_i$ and $R_0 + S_u$ the coproducts of the objects R_{0i}, S_i, respectively R_0, S_u and the corresponding structural injections $i_{S_i} : S_i \to R_{0i} + S_i$, $i_{R_{0i}} : R_{0i} \to R_{0i} + S_i$, respectively $i_{S_u} : S_u \to R_0 + S_u$, $i_{R_0} : R_0 \to R_0 + S_u$. There exists the unique morphisms $q_i : R_{0i} + S_i \to T$, $u_{S_i} : R_{0i} + S_i \to S_u$, $u_{R_{0i}} : R_{0i} + S_i \to R_0$, respectively $q : R_0 + S_u \to T$ such that $g'_i = q_i i_{S_i}$, $f'_i = q_i i_{R_{0i}}$, $h_i = u_{S_i} i_{S_i}$, $1_i = u_{R_{0i}} i_{R_{0i}}$, $g' = q i_{S_u}$. From the equalities $g'_i = q_i i_{S_i} = g' h_i = q i_{S_u} u_{S_i} i_{S_i}$ and the uniqueness of the morphism q_i it follows the equality $q_i = q i_{S_u} u_{S_i}$. Let be (in addition) the finite coproduct of the morphisms h_i, l_i, i.e. the unique morphism $h_i + 1_i : R_{0i} + S_i \to R_0 + S_u$ such that $(h_i + 1_i) i_{S_i} = i_{S_u} h_i$, $(h_i + 1_i) i_{R_{0i}} = i_{R_0} 1_i$. From the equalities $(i_{R_0} u_{R_{0i}}) i_{R_{0i}} = i_{R_0}(u_{R_{0i}} i_{R_{0i}}) = i_{R_0} 1_i$, $(i_{S_u} u_{S_i}) i_{S_i} = i_{S_u}(u_{S_i} i_{S_i}) = i_{S_u} h_i$ and the uniqueness of the morphism $h_i + 1_i$ we obtain the equalities $h_i + 1_i = i_{R_0} u_{R_{0i}} = i_{S_u} u_{S_i}$. Therefore we have $q_i = q(h_i + 1_i)$. Finally taking $f' = q i_{R_0}$ it results that $f' 1_i = q i_{R_0} 1_i = q(h_i + 1_i) i_{R_{0i}} = q_i i_{R_{0i}} = f'_i$, that is there exists a morphism $f' : R_0 \to T$ such that the lower triangle is also commutative. In addition we obtain the equalities $f' p \theta_i = f' 1_i p_i = f'_i p_i = g'_i v_i = g' h_i v_i = g' v \theta_i$. On the other hand according to the definition of union we have that $s_u \cup s_u = (\cup s_i) \cup s_u = s_u$. From the diagram which results taking $S_i = S_u$ in the diagram 5) (with $R_{0i} = R_0$, $P_i = P$) it follows that $f' p = g' v$.

Another way to prove the equality 4') is the following : Denote by $\{q'_j, Q'_j\}$ the set of all quotient objects of $R_{0i} + S_i$ defined such that $q'_j i_{S_i} v_i = q'_j i_{R_{0i}} p_i$ (where j belongs to a set). Let us put $Q^i = XQ_i$ and consider $p^i_j : Q^i \to Q^i_j$ the structural projections and $q^i : R_{0i} + S_i \to Q^i$ the unique morphism such that $p^i_j q^i = q^i_j$ for all j. Furthermore let $q^i = u^i p^i$ be a triangular decomposition of q^i. Then $(P^i, p^i i_{S_i}, p^i i_{R_{0i}})$ is the fibered coproduct of the coangle $R_{0i} \overset{p_i}{\leftarrow} P_i \overset{v_i}{\to} S_i$, where P^i is the codomain of p^i[2]. Similarly it constructs the fibered coproduct $(P', p' i_{S_u}, p' i_{R_0})$ of the coangle $R_0 \overset{p}{\leftarrow} P \overset{v}{\to} S_u$. It is easy to see that there exist the unique morphisms $m^i_{P'} : P^i \to P'$, $m^i_T : P^i \to T$ such that $p'(h_i + 1_i) = m^i_{P'} p^i$, $f'_i = m^i_T p^i i_{R_{0i}}$, $g'_i = m^i_T p^i i_{S_i}$ and the set of morphisms $Z_{P'} = \{z : P' \to Z, z p' i_{S_u} v = z p' i_{R_0} p\}$. It proves that there exist morphisms $z \in Z_{P'}$, $y : Z \to T$ such that $q = yzp'$ or $yz m^i_{P'} = m^i_T$ for each index i.

If the background consists in an arbitrary topos $\mathscr{E}$, then another proof of the existence of a morphism $f' \in \mathscr{E}(R_0, T)$ which, together with the morphism $g' \in \mathscr{E}(S_u, T)$ satisfy the condition 4') can be given. In the following we do without the diagram 5). In the diagram 1') from the equalities $f(s_u \text{ or}) p = f(r_A \times s^u_C)\langle u, v\rangle = g(r_B \times s^u_C)\langle u, v\rangle = tg'v$ and the minimal triangular decompositions $P \overset{p'}{\twoheadrightarrow} \text{Im}\,(f(s_u \text{ or}) p) \overset{u'}{\hookrightarrow} X \times Y$, $R_0 \overset{p''}{\twoheadrightarrow} Im(f(s_u \text{ or})) \overset{u''}{\hookrightarrow} X \times Y$ it follows the existence of monomorphisms $i' : Im(f(s_u \text{ or})p) \hookrightarrow T$, $i'' : Im(f(s_u \text{ or})p) \hookrightarrow Im(f(s_u \text{or}))$ such that $u' = ti' = u''i''$. The equalities $u''(i''p') = u'p' = u''(p''p)$ and the fact that u''

is monomorphism imply that i'' is bimorphism. Since ξ is a balanced category i'' is isomorphism (which is a consequence of the uniqueness (to an isomorphism) of the triangular decomposition of the morphism $f(s_u \text{ or}) p$ in the topos $\mathcal{E}$, with p epimorphism). We obtain the equalities $p' = (i'')^{-1}p''p$, $t(g'v) = u'p' = u'((i'')^{-1}p''p) = t(i'(i'')^{-1}p'')p = t(f'p)$, where $(i'')^{-1}$ is the inverse of i'' and $f' = i'(i'')^{-1}p''$. We note that the triangular decomposition $f' = m''p''$, with $m'' = i'(i'')^{-1}$ determines the morphism $f' \in \mathcal{E}(R_0, T)$ uniquely (to an isomorphism). The fact that t is monomorphism gives the equality 4').

The "partial" distributivity on the left, that is the existence of the union (finite union) $\cup(\text{so}r_i)$, respectively the equality LD) can be proved in an analogous manner using the similar diagrams and morphisms and Lemma 1., LC).

Remind that for a topos $\mathcal{E}$ and finite sets $\{s_i\}$ and $\{r_i\}$ there exists the finite unions $\cup s_i$, $\cup(s_i \text{or})$ and $\cup r_i$, $\cup(\text{so}r_i)$. Therefore it proves only the equalities RD), LD).

Observation 4. By the definition of the fibered coproduct it follows that the morphisms $f : A \times C \to X \times Y$, $g : B \times C \to X \times Y$ from the proof of the "partial" distributivity on the right (and the similar morphisms — for the „partial" distributivity on the left) factor (uniquely) through the same morphism.

Observation 5. We observe that in Set (which particularly is a topos) the conditions RC), LC) (together with the conditions US), UR)) are satisfied, so that we speak (in Set) of the distributivity on the right and on the left.

REFERENCES

1. *J. A. Goguen*, Concept Representation in Natural and Artificial Languages : Axioms, Extensions and Applications for Fuzzy Sets. Int. J. Man-Machine Studies, 6, 513 (1974).
2. *N. Popescu, L. Popescu*, Theory of categories. Editura Academiei București, Romania Sijthoff Noordhoff International Publishers, 1979.
3. *N. Popescu, A. Radu*, Teoria categoriilor și a fasciculelor, Editura științifică, București, 1971.
4. *I. Purdea, Gh. Pic*, Tratat de algebră modernă, vol. I, Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, București, 1977.
5. *Gh. A. Radu*, Teoria toposurilor, vol. I, II, Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, București, 1982.
6. *M. Rebenciuc*, Relații și operații neomogene într-o categorie, Buletinul Institutului Politehnic București, tomul XLVI—XLVII, seria Chimie, anul 1984—1985.
7. *M. Rebenciuc*, On binary non-homogeneous relations in a category (1). Buletinul IPB, seria Metalurgie, tomul L, anul 1988.

Asupra relațiilor binare neomogene într-o categorie (II)

În cadrul stabilit în prima parte a lucrării — categorie local și colocal mică cu produse și sume directe și descompunere triunghiulară și în particular un topos — în această parte a lucrării se continuă prezentarea unor proprietăți ale relațiilor și operațiilor cunoscute în Ens (categoria mulțimilor), definite pe mulțimea relațiilor binare neomogene. Mai exact se arată că se păstrează proprietățile de legătură între compunere și incluziune, intersecție (finită) și reuniune (finită).

ALIAJE FEROASE AMORFE REZISTENTE LA COROZIUNE

MARIA PETRESCU, MIHAIELA ISAC, MARIANA CĂLIN *

Lucrarea prezintă probleme legate de aliajele amorfe rezistente la coroziunea agenților chimici.

Se prezintă o caracterizare structurală fenomenologică precum și utilizările acestor aliaje.

Aliajele amorfe reprezintă o nouă clasă de materiale metalice atît din punctul de vedere al proprietăților fizico-mecanice cît și în privința comportării lor sub acțiunea mediilor chimice.

Rezistența la coroziune foarte bună, comparabilă, în unele cazuri cu a platinei [1], specifică aliajelor amorfe este determinată de omogenitatea chimică și structurală a acestora, de lipsa defectelor de rețea de tip limite de grăunte, segregații sau impurități.

Aliajele amorfe pe bază de Fe, Ni, Co, cu metaloizii P, B, Si, C și în special cele cu adaosuri de Cr, Ti, W, Mo au o rezistență la coroziune cu mult mai ridicată decît a oțelurilor Cr-Ni, în toate mediile agresive.

Este cunoscut faptul că rezistența la coroziune a aliajelor cristaline este determinată de formarea la suprafața acestora a unui film superficial amorf de pasivare [2], [3]. De fapt schimbarea naturii filmului de pasivare de la cristalin la amorf este cauza rezistenței deosebite la coroziune a oțelurilor inoxidabile cu conținut de crom superior valorii de 12,5%. Acest film de pasivare, de la suprafața oțelurilor inoxidabile este constituit din oxihidroxid de crom hidratat, $CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$ [3].

Aceste considerente pledează pentru marea rezistență la coroziune a aliajelor amorfe, apte la rîndul lor să formeze filme de pasivare amorfe, superficiale.

Principial, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe este determinată de :

a) omogenitatea structurii amorfe
b) pasivitatea indusă chimic
c) reactivitatea ridicată și rapiditatea repasivării.

Omogenitatea structurii monofazice de soluție solidă proprie aliajelor amorfe, fără defectele structurilor cristaline reale, (limite de grăunte, segregații, precipitate ale elementelor de aliere sau impurități). care să reprezinte zone de coroziune preferențială, reprezintă un bun suport pentru

*Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Asist. ing., catedra Metalurgie fizică

filmul de pasivare uniform cu caracter amorf. Condiția formării acestui film de pasivare superficial, o reprezintă și prezența în compoziția aliajelor amorfe a elementelor chimice recunoscute pentru rezistența la coroziune Cr, Al, Ti, Cu, Zr.

Pasivitatea indusă chimic se referă la natura chimică a filmului de pasivare, precum și la influența diverselor elemente chimice din compoziția aliajului amorf asupra naturii filmului de pasivare.

Prin analize de spectroscopie de raze X emise la bombardament cu fotoelectroni s-a determinat că și filmele de pasivare amorfe de pe suprafața aliajelor amorfe de tip Fe_{80} $Metaloid_{20}$, aliate cu Cr și P sînt în totalitate constituite din oxihidroxid de crom hidratat [4].

Gradul de îmbogățire în Cr a filmului de pasivare este dependent de natura metaloizilor din compoziția aliajului : crește la adaosul de P și atinge maximul de 95% cînd borul este substituit total prin P+C (asocierea fosforului cu carbonul pare a fi cea mai eficientă).

Viteza de formare a filmului de pasivare și uniformitatea acestuia crește la alierea suplimentară cu Ni și Mo a compozițiilor amorfe pe bază de Fe, Cr și P.

Reactivitatea și repasivarea rapidă

Aliajele amorfe fiind termodinamic metastabile sînt puternic reactive. În același timp la suprafața lor se formează rapid un film de pasivare protector.

În concluzie, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe este determinată de două categorii de factori :

— de ordin chimic, implicînd natura elementelor chimice din compoziție și capacitatea acestora de a asigura reactivitatea și repasivarea rapidă a aliajelor amorfe :

— de ordin fizic, implicînd calitatea filmului de pasivare superficial, protector, uniform.

Referitor la factorii de ordin chimic și efectul acestora, s-a observat că prezența P în compoziția aliajelor amorfe determină formarea unui film de pasivare protector uniform și de bună caliate, contribuind și la dizolvarea rapidă a Cr din compoziție și formarea filmului de pasivare de oxihidroxid de crom hidratat.

În compozițiile cu titan, fosforul determină de asemenea creșterea deosebită a rezistenței la coroziune prin accelerarea dizolvării titanului și formării rapide a filmului de pasivare bogat în titan (de ex. un adaos de 5% at P în aliajul $Cu_{50}Ti_{50}$).

Completa pasivare a aliajelor de fier, în stare amorfă se realizează doar la conținuturi minime de 8% Cr, în comparație cu 12% Cr necesar pentru starea cristalină. Motivul este atribuit metaloizilor P și C din compoziție care determină concentrarea cromului în stratul superficial pentru pasivare.

La conținuturi de peste 8% Cr, viteza de coroziune a aliajelor amorfe este parctic egală cu zero ; observația este valabilă pentru toate tipurile de coroziune : generalizată, localizată — de tip pitting sau coroziune subtensiune.

În tab. 1 sînt prezentate comparativ vitezele de coroziune pentru oțeluri inoxidabile cristaline și materiale amorfe, în soluții saturate de NaCl.

Tabelul 1

Aliaj	Viteza de coroziune mm/an în soluții saturate de NaCl, la temperatura de :	
	40°C	60°C
	Oțeluri inoxidabile cristaline	
AISI 304 (Fe20Cr8Ni)	16, 7	30
AISI 430 (Fe18Cr)	17, 6	120
	Aliaje amorfe	
$Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$	0	0
$Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$	0	0
$Fe_{65}Cr_{10}Ni_5P_{13}C_7$	0	0

Aliajele amorfe pe bază de Fe au o rezistență la coroziune excepțională în cloruri, în timp ce oțelurile inoxidabile suferă o coroziune importantă în soluție de 6% $FeCl_3$ după 20 h la 60° (v. tab. 2).

În aceleași condiții chimice de material și mediu, defectele proprii materialelor metalice cristaline (limite de grăunte, precipitate, segregații, impurități) împiedică formarea unui film de pasivare stabil și uniform ceea ce nu se întîmplă în cazul aliajelor amorfe. S-a făcut observația că uneori este mai puțin importantă natura filmului de pasivare (care poate fi oxidroxid de crom hidratat, dar uneori și de oxihidroxid de fier hidratat aproape pur), decît uniformitatea, calitatea acestuia care determină remarcabila rezistență la coroziune a aliajelor amorfe.

Tabelul 2

Aliaj	Pierderi în greutate, %, după 20 h, în soluție de 6% $FeCl_3$ la 60°C
Oțel inoxidabil de tip	87
AISI 430 (Fe — 18 Cr)	87
AISI 304 (Fe20Cr8Ni)	6
AISI 316 (Fe18Cr10Ni2Mo)	1, 5
Aliaj amorf	
$Fe_{33}Cr_{14}Ni_{35}P_{12}B_6$	0

Utilizarea aliajelor amorfe rezistente la coroziune

Pentru aceste considerente aliajele amorfe și-au găsit variate utilizări : în construcții navale (cabluri pentru nave), echipamente din industria chimică (filtre, vase de reacție, electrozi), instrumente medicale (bisturie, cleme de suturare), lame de ras, filtre de ulei.

Aliajele amorfe pe bază de Fe cu adaosuri de Cr și P, cu rezistență la coroziune și rezistență bună la uzare și proprietăți de material magnetic moale, se utilizează ca filtre magnetice, drept înlocuitori pentru filtrele de oțel inoxidabil feritic cristalin. Ele realizează o viteză de colectare a particulelor de magnetită și de bioxid feric de trei ori mai mare decît filtrele din aliaje cristaline.

Aliajele amorfe se utilizează drept catalizatori în reacția de sinteză a hidrocarburilor sau în reacția de descompunere $NaCl \rightarrow NaOH + Cl_2$.

Datorită stabilității termice deosebite, caracterizată prin păstrarea stării amorfe, cu bună rezistență la coroziune și uzare și după încălzirea tehnologică la 370°C în vederea acoperirii cu politetra fluoretilenă, aliajele Fe—Ni—Co—Cr—Mo—B sînt utilizate pentru fabricarea lamelor de bărbierit (v. tab. 3).

Aliajele amorfe de tip Fe—Ni—Co—Cr—B, cu caracteristicile mecanice prezentate în tab. 4, datorită rezistenței foarte bune la coroziune se utilizează pentru realizarea cordului metalic artificial.

În tab. 5 sînt prezentate compoziții tipice pentru aliaje care realizează rezistență la coroziune foarte bună, rezistență la uzare excepțională, avînd și caracteristici de materiale magnetic moi.

Tabelul 3

Aliaj	Duritate Vickers	Temperatura de cristalizare, [°C]
$Fe_{66}Ni_5Co_{3,6}Cr_8Mo_{0,4}B_{17}$	1108	487
$Fe_{66}Ni_5Co_{3,4}Cr_8Mo_{0,6}B_{17}$	1101	494
$Fe_{66}Ni_5Co_{3,2}Cr_8Mo_{0,8}B_{17}$	1105	498

Tabelul 4

Aliaj	Duritate Vickers	Temperatura de cristalizare, [°C]	Rezistența la rupere Rm, [N/mm²]
$Fe_{67}Ni_5Co_3Cr_7B_{18}$	1083	488	2930
$Fe_{63}Ni_5Co_7Cr_7B_{18}$	1084	528	3510
$Fe_{60}Ni\,Co_7Cr_8B_{18}$	1025	481	3430
$Fe_{57}Ni_5Co_3Cr_7B_{18}$	1120	553	2900
$Fe_{55}Ni_{10}Co_5Cr_{10}B_{20}$	1048	487	3350
$Fe_{55}Ni\,Co_5Cr_{15}B_{17}$	1085	496	3200

Tabelul 5

Aliaj	Duritate Vickers	Temperatura de cristalizare, [°C]
$Fe_{50}Co_{15}Cr_{15}Mo_4B_1$	1128	588
$Fe_{40}Ni_{20}Co_{10}Cr_{10}B_{20}$	990	481
$Fe_{40}Ni_5Co_5Cr_{10}Mo_{20}B_{17}$	1187	677
$Fe_{65}Ni_2Co_2Cr_4Mo_{10}B_{17}$	1130	547

Un domeniu cu mari perspective îl reprezintă utilizarea aliajelor amorfe sub formă de fire sau benzi durificatoare, de ranforsare în materiale compozite.

Utilizarea lor drept componente în materialele compozite este determinată de rezistența ridicată la tracțiune, asociată cu o bună rezistență la coroziune în diferite medii, precum și de forma și dimensiunile în care se produc direct prin răcire rapidă din topitură.

Ranforsarea cimentului cu aliaje amorfe, determină o creștere a rezistenței la rupere a compozitului obținut, de trei ori mai mare decît a fierului beton obișnuit.

Cu aceste proprietăți aliajele amorfe rezistente la coroziune, se conturează ca materiale metalice speciale, cu variate aplicații actuale și, în special, de perspectivă în industria chimică, medicină sau industria navală.

BIBLIOGRAFIE

1. S. *Gâdea, M. Petrescu, N. Petrescu*, Aliaje amorfe solidificate ultrarapid — Sticle metalice vol. I, Ed. științifică și enciclopedică, 1988, București.
2. *G. Okamoto*, Corrosion Science, 13 (1973), pg. 479.
3. *K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, S. Schimodairo*, Corrosion Science 16 (1976), pg. 909.

Alliages amorphes résistentes à la corrosion

Le travail présente des problèmes en ce qui concernent les alliages résistentes à la corrosion des agents chimiques.

On présente une caractérisation structurale, phénoménologique et les utilisations de ces alliages amorphes.

Un domeniu cu mari perspective îl reprezintă utilizarea aliajelor amorfe sub formă de fire sau benzi dunbcatoare, de ranforsare cu rezistență ridicată la tracțiune, asociată cu o bună rezistență la coroziune în diferite medii, precum și de forme și dimensiuni în care se produc direct prin răcire rapidă din topitură.

Ranforsarea cimenturilor cu aliaje amorfe, determină o creștere a rezistenței la încovoiere a compozitului obținut, de trei ori mai mare decât a fierului beton obișnuit.

O nouă proprietate a aliajelor amorfe rezistente la coroziune, se poate folosi ca material metalic special, cu variate aplicații actuale și în special, de perspectivă în industria chimică, medicină sau industria navală.

BIBLIOGRAFIE

1. S. Gădea, M. Petrescu, N. Cavasin, Aliaje amorfe rezistente la coroziune, Studii și cercetări vol. 1, Ed. științifică și enciclopedică, 1988, București.
2. G. Palumbo, Corrosion Science, 13 (1973), pp. 479.
3. K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, S. Shimodaira, Corrosion Science 16 (1976), pp. 909.

ÎMBUNĂTĂȚIREA CARACTERISTICILOR ALIAJULUI* AlNi6 PRIN SOLIDIFICARE DIRIJATĂ

M. IENCIU, M. BUZATU, RODICA BUZATU, MARIANA DIȚULESCU*

În lucrare sînt prezentate cercetările privind stabilirea parametrilor de solidificare dirijată în scopul obținerii unui material compozit, fibre din compuși Al_3Ni, dispuse pe direcția înaintării frontului de solidificare, în masa de eutectic.

În sistemele metalice, în cazul unei structuri eutectice, frontul de solidificare este instabil. Această instabilitate determină apariția dendritelor din faza aflată în exces (creștere condiționată de existența unei subrăciri constituționale a lichidului adiacent frontului de cristalizare). Impunînd un gradient de temperatură în lichid, mai mare decît valoarea critică, subrăcirea constituțională dispare și frontul de solidificare devine plan.

Expresia matematică a gradientului de temperatură pentru suprimarea subrăcirii constituționale și menținerea frontului de cristalizare bifazică, plan, fără dendrite proeutectice, este dată de ecuația (1) :

$$\left(\frac{G}{v}\right)_{cr} = \frac{m(C_0 - C_E T)}{D} \qquad (1)$$

unde : G este gradientul de temperatură în lichid ;
v — viteza de solidificare ;
m — panta curbei lichidus pentru componentul în exces ;
C_0 — compoziția topiturii ;
C_E — compoziția în exces ;
D — coeficient de difuzie.

Scopul lucrării este stabilirea parametrilor de solidificare dirijată pentru a obține un material compozit din aliajul eutectic AlNi6, unde matricea este excentricul, iar fibra este formată din faza ε, Al_3Ni care are o structură ordonată de tip ortorombic.

În condiții obișnuite, care sînt proprii procedeelor clasice de turnare, cristalizarea aliajelor dă naștere la structuri cristaline neuniforme (fig. 1).

În cazul unei solidificări unidirecționale, frontul de solidificare deplasîndu-se după o direcție impusă, piesele se obțin cu o structură omogenă, fără segregații și microretasuri.

Procedeul aplicat compozițiilor eutectice duce la obținerea unor piese în care structura este comparabilă cu cea a compozitelor durificate cu fibre obținute prin metalurgia pulberilor.

Instalația de solidificare trebuie să răspundă următoarelor cerințe :

— realizarea fluxului de căldură unidirecțională și perpendicular pe frontul de cristalizare ;

* Prof. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Ing., catedra Metalurgia metalelor neferoase; ing. Monetărie

— asigurarea unei corelații riguroase între gradientul de temperatură în topitură și viteza de solidificare unidirecțională ;

— filtrarea și degazarea topiturii înainte de turnare.

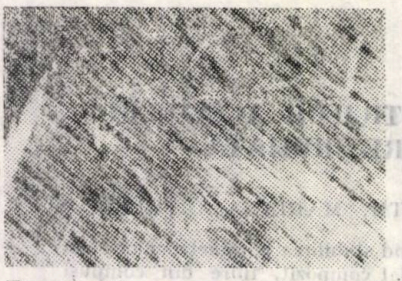


Fig. 1 — Microstructura aliajului AlNi6 turnat clasic. Ace de Al_3Ni dispuse neordonat în masa de eutectic. X 200

Fig. 2 — Microstructura aliajului AlNi6 solidificat dirijat. Fibre de Al_3Ni în masa eutectică, dispuse pe direcția înaintării de solidificare. X 200

S-au efectuat încercări de turnare continuă a aliajului AlNi6 cu viteze cuprinse între 2 și 10 cm/h la temperaturi ale topiturii cuprinse între 750 și 950°C.

Microstructura unei compozite obținute în urma solidificării drijatei a aliajului AlNi6, este prezentată în figura 2.

Din prelucrarea datelor experimentale s-au putut trage următoarele concluzii :

— cu cît viteza de tragere din topitură este mai mică cu atît rezistența la rupere la tracțiune și alungirea sînt mai mari ; totuși sub viteza de 3cm/h s-a observat tendința unei falieri ;

— caracteristicile mecanice ale compoziției sînt mai ridicate pentru temperaturi de turnare mai mari ;

— caracteristicile mecanice ale compoziției sînt mai ridicate pentru temperaturi de turnare mai mari ;

— elaborarea trebuie condusă pentru a preîntîmpina oxidarea și degazarea materialului ;

— la o viteză de tragere de 3 cm/h și o temperatură de turnare de 900°C, s-au obținut următoarele caracteristici mecanice pentru compoziția studiată : rezistența la rupere la tracțiune $R = 209$ N/mm² și o alungire, $A = 19\%$ față de proba turnată în condiții clasice, care are $R = 88$ N/mm² și $A = 1{,}6\%$., sau o creștere de aproximativ 3 ori a rezistenței la rupere la tracțiune și de 12 ori a alungirii relative.

BIBLIOGRAFIE

1. *Mallard, Flemings* ; Metalurgical Transactions, seria A, nr. 2, 1980.
2. *C. Mollard* ; Metalurgical Transaction, seria A, nr. 3, 1981.
3. *M. Ienciu, P. Moldovan, N. Panait, M. Buzatu,* Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale, București, Editura didactică și pedagogică, 1985.

Amelioration of Alloy AlNi6 Characteristics by Directioned Consolidation

The researches on establishing parameters of directioned consolidation to obtain a composit material are presented. Studies are made on obtaining Al_2Ni — fibra along direction of consolidation, in eutectic massa.

ELABORAREA ȘI OBȚINEREA DE BENZI AMORFE DIN ALIAJE Cu—Zr, REZISTENTE LA COROZIUNE

N. PETRESCU, MARIA PETRESCU, MIHAIELA ISAC, V. OLTEAN*

Lucrarea prezintă cercetările efectuate în vederea obținerii și caracterizării din punct de vedere al structurii și proprietăților, a aliajului amorf de tip $Cu_{50}Zr_{50}$.

Sînt prezentate condițiile și modul de elaborare a aliajului $Cu_{50}Zr_{50}$, urmate de analiza structurală a aliajului cristalin obținut. În continuare, se prezintă metoda folosită pentru obținerea în stare amorfă a aliajului și caracteristicile benzilor obținute.

În final, sînt arătate rezultatele analizelor efectuate cu ajutorul difracției de raze X, determinărilor de microduritate și testelor de încercare la coroziune.

Rezistența la coroziune ridicată a aliajelor amorfe oferă posibilitatea unor importante aplicații industriale actuale și de perspectivă în domenii diverse ca : industria chimică, navală, medicină, etc.

Tot mai multe mărci de aliaje amorfe se constituie în variante optime pentru înlocuirea aliajelor cristaline rezistente la coroziune.

Înlocuirea se dovedește adeseori eficientă și datorită ușurinței de fabricație a aliajelor amorfe sub formă de fire, benzi subțiri sau paiete, direct prin solidificare ultrarapidă, procesarea lor ulterioară la forma și dimensiunile produsului finit fiind mult simplificată.

Printre aceste mărci se situează și aliajele din sistemul Cu—Zr.

Lucrarea de față prezintă cercetări în vederea obținerii și caracterizării din punct de vedere al structurii și proprietăților, a aliajului amorf rezistent la coroziune, de tip $Cu_{50}Zr_{50}$.

Compoziția chimică și condițiile de elaborare convențională. Aliajul pe care ne-am propus să-l studiem este situat pe diagrama de echilibru Cu—Zr, la compoziția 50% at Cu și 50% at Zr corespunzătoare fazei (compusul CuZr) și are un conținut de 41% greutate Cu și 59% greutate Zr și o temperatură de topire de 930°C (fig. 1).

S-a elaborat 1 kg de aliaj $Cu_{50}Zr_{50}$, folosind Zr 99,9% și Cu de puritate 99,9%.

Componenții aliajului au fost introduși în creuzet de alumină sinterizată, topirea realizîndu-se în atmosferă de argon în retortă etanșă de oțel refractar. După introducerea creuzetului și închiderea retortei s-a făcut vidarea incintei retortei și apoi umplerea ei cu argon.

Retorta a fost introdusă în cuptorul vertical cu baghete de silită, aflat la temperatura de 1000°C. Încălzirea de la 1000° la 1160°C s-a realizat în 2 h, urmate de 1,5 h menținere la temperatura de 1160°C pentru omogenizareaea alijului.

În figura 2 este prezentată imaginca de microscopie optică pentru aliajul $Cu_{50}Zr_{50}$, la mărimea 200 : 1 după atacu HF concentrat.

Microstructura pune în evidență prezența cristalelor primare de compus CuZr (faza ξ din diagrama de echilibru fazic), precum și zone de eutectic. Așa cum se observă în diagrama de echilibru fazic din fig. 1 compusul CuZr se învecinează cu două eutectice : eutecticul $(\varepsilon + \zeta)$ la compoziția Cu + + 47% at Zr, respectiv eutecticul $(\zeta + \eta)$ la compoziția Cu + 53% at Zr.

Se constată din examinarea diagramei de echilibru fazic că abateri ale compoziției aliajului față de compoziția propusă a compusului, se vor manifesta în mod pregnant în microstructură prin apariția zonelor de

* Prof. dr. ing. ; Prof. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Asist. ing., catedra Metalurgie fizică

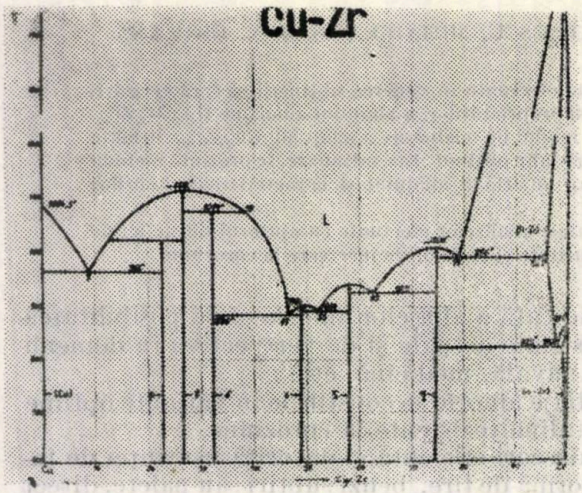


Fig. 1 — Diagrama de echilibru termodinamic Cu-Zr

Fig. 2 — Aliaj $Cu_{50}Zr_{50}$ solidificat în creuzet de alumină sinterizată

eutectic. Astfel o abatere de compoziție de la 50% at Zr la 47% at Zr se traduce în microstructură printr-o creștere a proporției de eutectic ($\varepsilon + \zeta$) de la 0 la 100%. În mod analog o abatere de compoziție de la 50% at Zr la 53% at Zr se traduce printr-o creștere a proporției de eutectic ($\zeta + \eta_1$) de la 0 la 100%. Pe baza acestor considerații, se verifică metalografic faptul că aliajul a avut o compoziție apropiată de compoziția nominală propusă (50% at Cu + 50% at Zr).

Aliajul obținut este caracterizat prin fragilitate pronunțată.

Condiții de obținere a benzilor amorfe. Aliajul a fost prelucrat, pentru obținerea de benzi amorfe, prin metoda solidificării jetului pe disc de răcire în rotație.

A fost topită o cantitate de 30 gr de aliaj, în creuzet de cuarț, pînă la topirea și fluidizarea aliajului (1000°C). Topitura a fost expulzată din creuzet pe discul de cupru în rotație, sub presiune de argon (suprapresiune 0,6 barr).

Au fost obținute benzi, continui, cu grosime de 39 μm și lățime 5 mm

Aceste benzi prezintă un caracter total diferit de al aliajului solidificat lent, întrucît nu mai sînt fragile, ci sînt elastice și ductile, putînd fi îndoite cu ușurință la rază de curbură mică.

Studiul benzilor amorfe din aliajul $Cu_{50}Zr_{50}$. Benzile amorfe au fost caracterizate prin analiză cu microsonda electronică, analiză roentgenostructurală prin difracția razelor X, analiză de microduritate Vickers și analiza privind rezistența la coroziune.

Analiza la microsonda electronică s-a efectuat prin imagini de raze X pentru evidențierea distribuției Cu și Zr. Imaginea de compoziție precum și imaginea de raze X privind distribuția elementelor evidențiază uniformitatea distribuției componenților în soluția solidă amorfă.

Pe benzile amorfe au fost realizate analize roentgenostructurale prin difracția razelor X.

Difractogramele obținute cu radiație $Mo_{K\alpha}$ filtrată, ($\lambda = 0{,}71069$ A),

sînt prezentate în fig. 3 a, b, comparativ pentru aliajul solidificat lent, respectiv pentru banda solidificată ultrarapid.

Din roentgenograma aliajului solidificat lent (fig. 3 a) se constată că acesta are aspectul tipic pentru un material cristalin, cu maxime de difracție la unghiul Bragg, specifice structurii cristaline a compusului.

Roentgenograma aliajului solidificat ultrarapid sub formă de bandă subțire (fig. 3 b) are un aspect total diferit :maximele de difracție la unghiuri Bragg au dispărut, ceea ce indică dispariția cristalinității. În

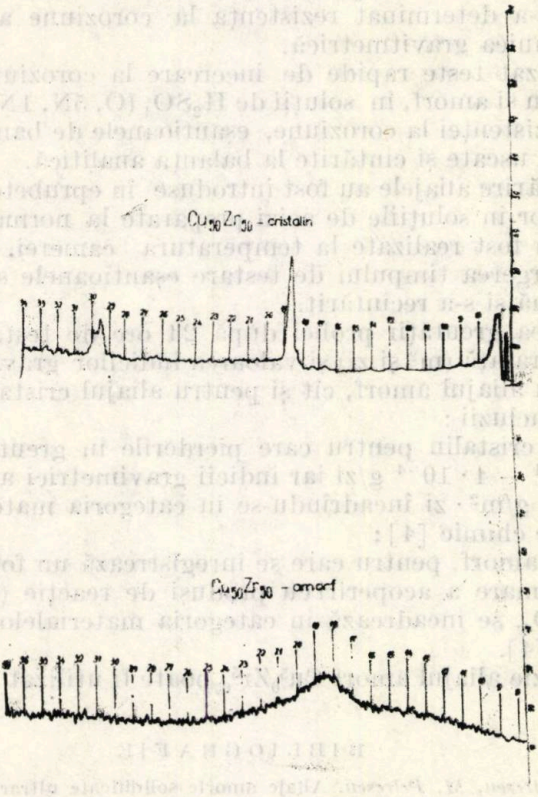


Fig. 3 — Difractograme ale aliajului $Cu_{50}Zr_{50}$
a) cristalin; b) amorf

schimb, pe roentgenogramă apare, în zona unghiurilor de dispersie mică, un maxim foarte lărgit, specific substanțelor amorfe. În acest mod, analiza roentgenostructurală dovedește în mod cert caracterul amorf al benzilorobținute.

Pentru probele solidificate lent, cît și pentru benzile amorfe au fost realizate și determinări de microduritate Vickers.

Determinările au fost făcute cu un microdurimetru Hanemann, cu sarcina de 40 gf, timp de încercare 30 sec.

Rezultatele încercărilor sînt prezentate în tabelul 1.

Valorile de microduritate obținute pe probele turnate convențional sînt realizate pe zonele cu compus și pe zonele de eutectic.

Tabelul 1

Aliaj	Valori de microduritate Vickers	
	pe probe turnate convențional	pe benzi amorfe
$Cu_{50}Zr_{50}$	336 μHV și 617 μHV	240 μHV

Valorile de microduritate pentru benzile amorfe se înscriu între valorile de microduritate ale compusului și ale eutecticului.

În final s-a determinat rezistența la coroziune a aliajului amorf, folosindu-se tehnica gravitmetrică.

S-au realizat teste rapide de încercare la coroziune pentru aliajul $Cu_{50}Zr_{50}$ cristalin și amorf, în soluții de H_2SO_4 (O, 5N, 1N, 2N). În vederea determinării rezistenței la coroziune, eșantioanele de bandă au fost degresate în acetonă, uscate și cîntărite la balanța analitică.

După cîntărire aliajele au fost introduse în eprubete perforate, imersate la rîndul lor în soluțiile de acizi preparate la normalitățile indicate

Testele au fost realizate la temperatura camerei, timp de 168 ore

După scurgerea timpului de testare eșantioanele s-au spălat și degrasat în acetonă și s-a recîntărit.

Modificarea greutății probei după 24 ore de testare, raportată la unitatea de suprafață (m^2 și zi) și valoarea indicilor gravimetrici determinați atît pentru aliajul amorf, cît și pentru aliajul cristalin, au condus la următoarele concluzii :

— aliajul cristalin pentru care pierderile în greutate înregistrează valori de $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ g/zi iar indicii gravimetrici au valori în intervalul 2,1 — 2,6 $g/m^2 \cdot$ zi încadrîndu-se în categoria materialelor metalice puțin rezistente chimic [4] ;

— aliajul amorf, pentru care se înregistrează un foarte mic cîștig în greutate, ca urmare a acoperiri cu produși de reacție (oxizi) formați în mediu de H_2SO_4, se încadrează în categoria materialelor metalice foarte stabile chimic [4].

În concluzie aliajul amorf $Cu^5_0Zr^5_0$ poate fi utilizat în medii corozive de H_2SO_4.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. Gâdea, M. Petrescu, M. Petrescu*, Aliaje amorfe solidificate ultrarapid (sticle metalice), Ed. Științifică și Enciclopedică, 1988, București
2. T.K.G. Namboodhiri, Zorrosion Resistance and Applications, p. 203, Anyntharaman T.R., Metallic Glasses, Production, Properties and Applications, Trans. Tech Publications, Switherland, Germany, USA, Materials Science Surveys, Nr. 2, 1984.
3. *T. Masumoto, K. Hashimoto, M. Naka*, Zorozionie svoistva amorfnih metalov, Metalurghia, 1983, pg. 412—424.
4. *Al. Constantinescu*, Detectarea și măsurarea coroziunii" Editura Tehnică, 1976.

Elaboration of Cu—Zr Alloys Amorphous Ribbons Corrosion Resistant

Obtaining and characterization of the structure and properties of the amorphous $Cu_{50}Zr_{50}$ alloy have been studied. The conditions for alloy making and the characterization of the equilibrium structure of the slowly solidified alloy are presented. The structure of the melt spun amorphous ribbons ~ 40μm thick and 5 mm wide have been studied through electron microprobe analysis, X ray diffractometry and Vickers microhardness determinations. The corrosion resistance in H_2SO_4 of different concentration for the amorphous ribbons has been studied.

UTILIZAREA FONTELOR CU GRAFIT NODULAR ȘI MASĂ METALICĂ DE BAZĂ PESTRIȚĂ ÎN EXECUȚIA PIESELOR DE UZURĂ

C. DUMITRESCU, R. SABAN, D. BOJIN, D. BUNEA, C. SANDOR, D. GHEORGHE*

Într-o variantă clasică de fabricație corpurile de măcinare din echiparea morilor de ciment se execută prin forjare din oțeluri carbon, consumurile specifice fiind de 800—1000 g/tona de material măcinat.

O soluție modernă o reprezintă execuția acestor piese din fonte albe înalt aliate cu crom, consumurile specifice în acest caz fiind de 40—50 g/tona de ciment măcinat.

În lucrare se prezintă o variantă de execuție a acestor corpuri de măcinare din fonte cu grafit nodular pestrițe.

1. Generalități

În industriile cimentului și minereurilor metalifere, procesul de măcinare a materiei prime se desfășoară în mori cu diametre cuprinse între 4,5—10 m și lungimi între 2—5 m. Piesele de uzură din echiparea acestor instalații — plăcile de blindare, respectiv corpurile de măcinare, în cadrul unor tehnologii moderne, sînt fabricate, prin turnare și tratament termic, din fonte albe înalt aliate, conținînd crom între 14—27% și alte elemente de aliere cu vanadiu, molibden (între 0,3—0,8% fiecare) asigurînd durate ridicate de exploatare (15000—30000 ore), respectiv consumurile specifice scăzute la corpurile de măcinare (40—120 g/tona de material măcinat). Costurile acestor piese de uzură sînt ridicate și se situează între 50—70 lei/kg.

În cadrul operației de măcinare procesul de uzare poate avea loc astfel : între materialul de măcinat și piesele de uzură (bile, blindaje); între granulele materialului de măcinat ; între corpurile de măcinare ; între corpurile de măcinare și plăcile de blindare.

În situația în care materialul de măcinat este dur, de dimensiuni mari plăcile de blindare și corpurile de măcinare trebuie să fie de asemenea dure (55—60 HRC) pentru a asigura rezistență ridicată la uzare. În cazul în care materialul de măcinat este moale și friabil și de dimensiuni mici corpurile de măcinare pot fi realizate din materiale metalice ceva mai puțin dure (40—50 HRC) în condițiile în care în structura acestora se asigură o fază care să joace rol de autounguent în procesul de frecare ca, de exemplu, grafitul. Din punct de vedere teoretic, această soluție pare să fie de perspectivă chiar și în cazul camerelor II sau III de măcinare fină a cimentului,

* Conf. dr. ing. ; Dr. ing ; Dr. fiz. ; Asist. ing. ; Asist. ing. ; Asist. ing., catedra Metalurgie fizică

avînd în vedere că procesul de uzare abrazivă este preponderent prin alunecare și rostogolire între materialul de măcinat și corpurile de măcinare, între corpurile de măcinare și plăcile de bruindare.

2. Condiții experimentale

Studiile și cercetările experimentale au fost desfășurate pe corpuri de măcinare de dimensiuni mici (Ø 30, 40, 50 mm) din echiparea camerelor de măcinare fină. Corpurile de măcinare au fost turnate dintr-o fontă cu următoarea compoziție chimică :

Tabelul 1

Denumirea simbol	Compoziția chimică, %										Obs.
	C	Mn	S	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Mo	
FPM	3, 03	0, 38	0, 97	0, 014	0, 04	1, 82	0, 56	0, 003	0, 02	0, 01	Modificat cu prealiaj NiSiMg

Elaborarea a fost efectuată în cuptor cu inducție de medie frecvență (8000 Hz) prevăzut cu creuzet de grafit cu capacitatea de 100 kg. Au fost utilizate materiale de șarjare de bază 86,6 F × 1 și 10% fier vechi (OL37), precum și adaosuri cum sînt : 0,4% Fe Si 75 (STAS 7436—75) ; 2,5% FeCr 60 (STAS 7437—74) ; 0,5% FeB 6(STAS 7437—78). Înainte de turnare, fonta a fost supusă unui tratament de modificare folosind în acest sens un prealiaj modificator de tipul NiSiMg în proporție de 2% la cantitatea de fontă lichidă. Turnarea s-a efectuat în forma din amestec obișnuit de formare.

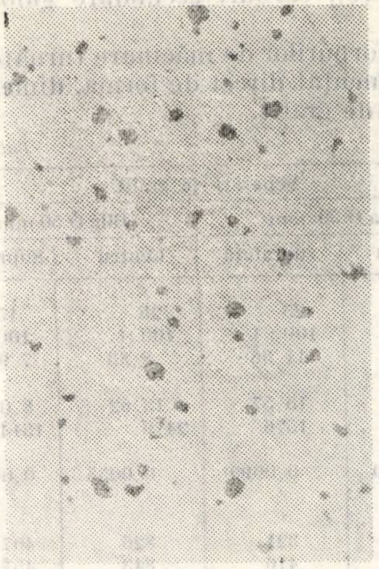
După turnare, corpurile de măcinare au fost supuse unui tratament termic de călire 860°C/2h/aer ventilat și revenire 400°C/2h/aer.

Corpurile de măcinare realizate în fază de laborator au fost supuse studiilor și cercetărilor de microscopie optică calitativă, microscopie optică cantitativă, determinări de duritate și determinarea comportării la uzură abrazivă. Pentru testări în morile de măcinare industriale corpurile de măcinare au fost marcate din turnare. Comportarea în exploatare a fost determinată prin determinarea pierderii de greutate în funcție de cantitatea de ciment realizată.

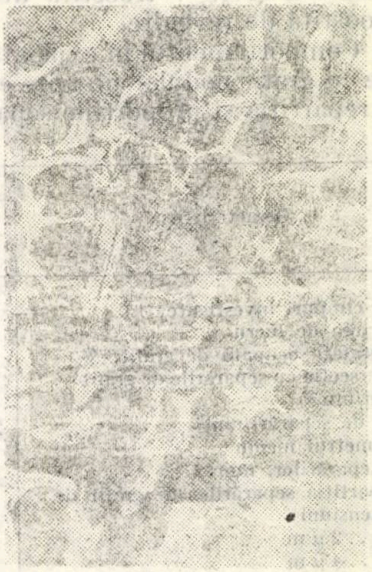
3. Rezultate obținute

În fig. 1 se prezintă micrografiile optice reprezentative ale corpurilor de măcinare Ø 30 mm, Ø 40 și Ø 50 mm. Structura este alcătuită din separări nodulare compacte de grafit (de dimensiuni variabile) (fig. 1), distribuite în masa metalică de bază formată din formațiuni de eutectic (M_3C + + troostită), și troostită. evidențiază tendința eutecticului de a se separa sub formă de rozete.

Comportamentul în exploatare al corpurilor de măcinare este determinat de structură respectiv de proprietățile pe care acestea le prezintă. În fig. 2 se prezintă micrografiile optice ale corpurilor de măcinare Ø30 —

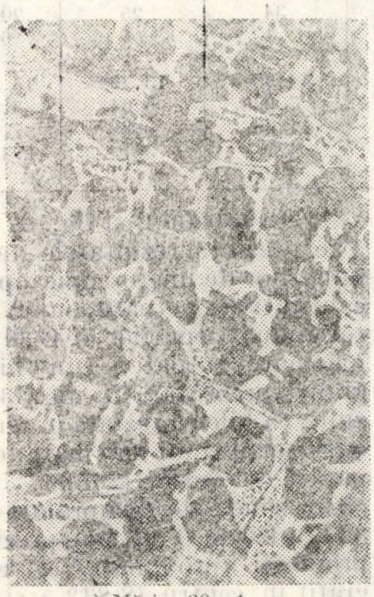


a) Neatacat-Mărire 100 : 1



b) Atac nital 2% — Mărire 200 : 1

Fig. 1 — Micrografiile optice reprezentative ale corpurilor de măcinare Ø 30 — 50 mm turnate



a) Mărire 20 : 1

b) Mărire 500 : 1

Fig. 2 — Micrografiile optice reprezentative ale corpurilor de măcinare Ø 30—50 mm/ după tratamentul termic de călire 860°C/2h/aer ventilat și revenire 400° C 2h/aer. Atac nital 2 %

Ø50 mm supuse tratamentului termic de călire în condițiile 860°C/2h/aer ventilat și revenire 400°C/2h/aer. Structurile sînt alcătuite din separări de grafit nodular distribuit în masa metalică de bază formată din formațiuni de eutectic (M_3C + troostită de revenire), carburi secundare globulare și troostită de revenire.

Comportamentul în exploatare al corpurilor de măcinare turnate din fonte cu grafit nodular pestrițe este influențat direct de forma, dimensiunile, repartiția și proporțiile separărilor de grafit.

Tabelul 2

Caracteristica	Separări de grafit			
	Bila Ø 30 mm		Bila Ø 50 mm	
	Centru	suprafață	Centru	Suprafață
Nr. cîmpuri investigate	25	25	25	15
Mărirea de lucru	100 : 1	100 : 1	100 :1	100 : 1
Suprafața ocupată de grafit, %	26,65	11,36	8,83	7,94
Intersecția cu separările de grafit (mm/mm²)	32,84	15,57	13,62	8,03
Nr. de separări/mm²	2050	1576	2479	1314
Diametrul mediu al separărilor, mm	0,0160	0,0099	0,0055	0,0061
Repartiția separărilor de grafit de dimensiuni				
0 . . . 2 μ m	382	321	826	407
2 . . . 4 μ m	469	416	843	457
4 . . . 8 μ m	511	399	522	279
8 . . . 16 μ m	336	251	191	109
16 . . . 32 μ m	243	151	67	33
32 . . . 64 μ m	98	34	25	20
64 . . . 128 μ m	7	1	1	6
peste 128 μ m	—	—	—	—
Aria ocupată de grafit maximă	31,79	14,98	13,79	15,31
minimă	19,26	7,22	5,64	3,11
medie	26,65	11,36	8,83	7,94
Incluziuni macro indice SEP KO	988	421	327	294

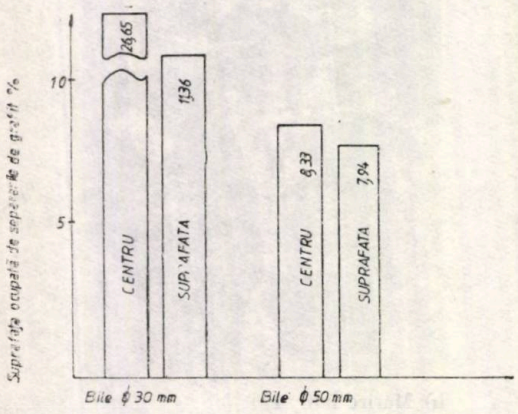


Fig. 3 — Suprafețele ocupate de separările de grafit corespunzătoare corpurilor de măcinare turnate din fonte cu grafit nodular pestrițe

În tabelul 2 și fig. 3, 4 și 5 se prezintă rezultatele determinărilor de microscopie optică cantitativă efectuate asupra materialului corpurilor de Ø 30 mm măcinare turnate. Din histograma prezentată în fig. 3 rezultă că bilele prezintă în centru o proporție mult mai mare de separări de grafit (26, 65%) decît în zonele de la suprafață (11, 36%). Bilele Ø 50 mm prezintă proporții aproximativ egale de grafit în centru (8,83%) și suprafață (7,94%). Din histograma prezentată în fig. 4 rezultă că în zonele de suprafață la ambele

corpuri de măcinare numărul de separări de grafit este mai mare decît în zonele centrale. La bilele Ø30 se înregistrează un număr mai mare de separări de grafit decît la bile Ø 50 mm, acest rezultat fiind în bună concordanţă cu datele existente în literatura de specialitate. Repartiţia separărilor de grafit nodular pe clase de dimensiuni fig. 5 arată că, la ambele tipuri de corpuri de măcinare (Ø 30 şi Ø 50 mm), ponderea acestora se situează în categoria dimensiunilor fine (0—16 μm). În general, numărul separărilor de grafit nodular fine este cuprins între 280—480 nodule pe mm², excepţie făcînd corpurile de măcinare Ø 50 mm la care, în centru, se înregistrează peste 840 separări pe mm².

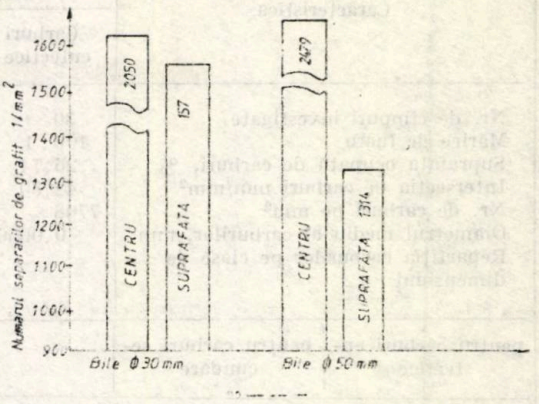


Fig. 4 — Numărul de separări de grafit corespunzătoare corpurilor de măcinare turnate din fonte cu grafit nodular pestr ţe

În tabelul 3 şi fig. 6 se prezintă rezultatele determinărilor de microscopie optică cantitativă efectuate asupra corpurilor de măcinare supuse tratamentului termic de călire în condiţiile 860°C/2h/aer ventilat şi revenire 400°C/2h/aer. După cum rezultă suprafaţa ocupată de carburile secundare este mai mare la corpurile de măcinare Ø30 mm (22,06%) decît la cele Ø 50 mm (29,42%). Numărul de carburi secundare pe mm² este mai ridicat la corpurile de măcinare Ø 50 mm (62052) decît la corpurile de măcinare Ø 30 mm (55381). Diametrul carburilor secundare este ceva mai mic la corpurile de măcinare Ø 50 mm (0,0020 mm) decît la corpurile de măcinare Ø 30 mm (0,0022 mm.

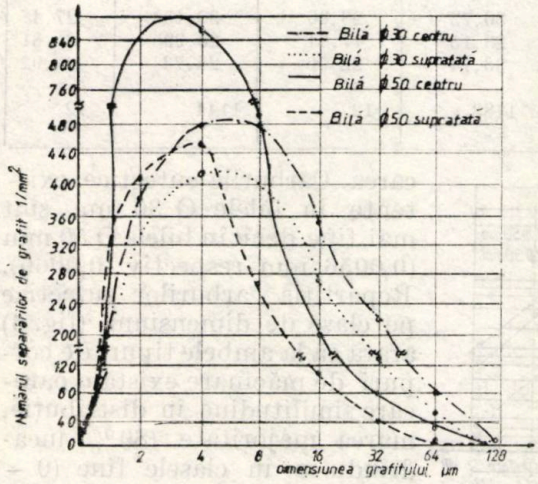


Fig. 5 — Repartiţia separărilor de grafit nodular pe clase de dimensiuni

În ceea ce priveşte repartiţia carburilor secundare globulare pe clase de dimensiuni, între cele două corpuri de măcinare analizate rezultă că nu există diferenţieri majore (fig. 6).

Proporţiile de carburi eutectice (tabel 3) sînt aproximativ egale cu cele două corpuri de măcinare (26,74% bila Ø 30 mm, respectiv 25,73% bila Ø 50 mm), numărul de carburi pe mm² este mai mare la corpurile de măcinare Ø 30 mm (7708) decît la cele cu diametrul de 50 mm (5708) acest rezultat fiind în bună concordanţă cu aspectele teoretice privind solidifi-

Tabelul 3

Caracteristica		Separări de carburi eutectice			
		Bila Ø 30 mm		Bila Ø 500 mm	
		Carburi eutectice	Carburi secundare	Carburi eutectice	Carburi secundare
Nr. de cîmpuri investigate		30	10	30	10
Mărire de lucru		100 : 1	500 : 1	100 : 1	500 : 1
Suprafața ocupată de carburi, %		26,74	22,06	25,73	20,42
Intersecția de carburi mm/mm²		42,80	23,70	37,87	126,06
Nr. de carburi pe mm²		7708	55381	5708	62052
Diametrul mediu al carburilor, mm		0,0056	0,0022	0,0066	0,0020
Repartiția carburilor pe clase de dimensiuni					
pentru carburi eutectice	pentru carburi secundare				
0 — 2 μm	0 — 0,5 μm	3437	15494	2936	18685
2 — 4 μm	0,5 — 1,0 μm	2741	11254	1901	11875
4 — 8 μm	1 — 2 μm	1073	12774	561	16874
8 — 16 μm	22 — 4 μm	255	11168	140	10311
16 — 32 μm	4 — 8 μm	128	3954	103	3822
32 — 64 μm	8 — 16 μjm	65	567	58	417
64 — 128 μm	16 — 32 μm	5	107	6	64
peste 128 μm	peste 33 μm	—	32	0,14	32
Aria carburilor, %					
— maximă		30,73	28,96	30,15	27,48
— minimă		23,15	17,61	20,99	31,81
— medie		26,74	22,06	25,73	20,92
Incluziuni macro					
Indice SEPKO		1188	12	1144	12

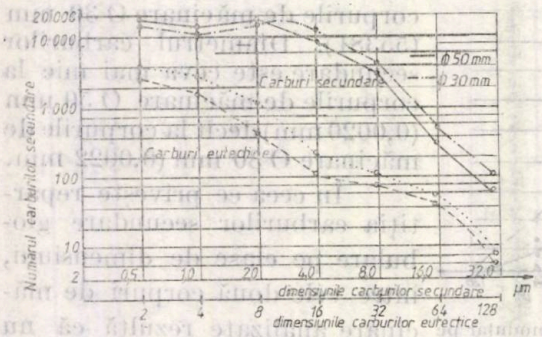


Fig. 6 — Repartiția carburilor secundare și eutectice pe clase de dimensiuni după tratamentul de călire și revenire

carea. Carburile eutectice existente în bilele Ø 30 mm sînt mai fine decît în bilele Ø 50 mm (0,0056 mm respectiv 0,0066). Repartiția carburilor eutectice pe clase de dimensiuni (fig. 6) arată că la ambele tipuri de corpuri de măcinare există o oarecare similitudine în distribuție, marea majoritate (80%) încadrîndu-se în clasele fine (0 — — 2 μm).

Comportamentul în exploatare al corpurilor de măcinare este influențat direct de proporția de carburi eutectice și carburi secundare existente în masa metalică de bază după aplicarea tratamentului termic de călire revenire. Determinările de microscopie optică cantitativă conduc la rezultatele prezentate în tabelul 3.

Proporțiile ridicate de carburi eutectice și secundare și prezența separărilor de grafit reprezintă criterii care permit să se anticipeze un comportament corespunzător la solicitările de abraziune a corpurilor de măcinare.

Duritatea reprezintă o caracteristică importantă prin care se poate anticipa comportamentul în exploatare al corpurilor de măcinare (tabelul 5).

Tabel 4

Diametrul corpului de măcinare, mm	Proporțiile de constituenți structurali, %			
	Separări de grafit nodular	Carburi eutectice	Carburi secundare	Troostită de revenire
30	11,36	26,74	22,06	39,84
50	7,94	25,73	20,42	45,91

Pentru materialele de măcinat moi sau pentru materialele pulverulente fine valorile durității corpurilor de măcinare supuse tratamentului termic de călire și revenire satisfac cerințele practice.

Comportarea la uzură abrazivă a fost determinată pe o mașină de construcție originală, folosind un disc abraziv cu Ø 350 mm, probele cilindrice Ø 20 × 20 mm aflate într-o mișcare relativă de rotație față de disc,

Tabelul 5

Dimensiunea mm		Duritatea la distanță ..., HRC		
		Centru	1/2R	Suprafață
Ø 30	Turnat	44	45	46
	Tratat termic	47	48	49
Ø 50	Turnat	44	45	46
	Tratat termic	47	47	48

fiind apăsate pe acesta cu o sarcină de lg/mm². Comportarea la uzură abrazivă a fost determinată prin cîntărire, respectiv prin determinarea pierderii de greutate în timp de o oră (tabel 6).

Tabelul 6

Diametrul corpului de măcinare, mm	Starea de prelucrare,	Diametrul discului abraziv, mm	Granulația discului abraziv, µm	Viteza de rot. a discului abraziv, rot/min	Sarcina de apăsare a corpului pe disc, g/mm	Durata determinării, min	Pierderea de greutate, g
30	Turnat	350	350	232	1	60	1,83
	Tratat termic	350	350	232	1	60	1,22
50	Turnat	350	350	232	1	60	1,71
	Tratat termic	350	350	232	1	60	1,36

Pierderile de greutate obținute în cadrul testării comportării la uzură abrazivă sînt ceva mai ridicate decît la fontele albe înalt aliate cu 15—27% Cr (C,09—1,05 g). Cu toate acestea, avînd în vedere conținuturile mult mai reduse de elemente de aliere (1,5—2,5%Cr), corpurile de măcinare cu grafit nodular și masă metalică pestriță rezultă a fi mai economice decît cele rezultate din fonte albe înalt aliate, în special în cazul utilizării în camerele de măcinare fină a cimentului și a materialelor friabile.

4. Concluzii

Studiile și cercetările experimentale efectuate asupra unor corpuri de măcinare Ø 30 și Ø 50 mm turnate din fonte cu grafit nodular cu masă metalică pestriță arată că structura de turnare a acestora este alcătuită din separări de grafit nodular distribuite în masa metalică de bază formată din eutectic, carburi secundare și troostită. Tratamentele termice de călire în condițiile 860°C/2h/aer și revenire 400°C/2h/aer duc la modificări sesizabile în ce privește structura corpurilor de măcinare. Aceasta este alcătuită din separări de grafit nodular distribuite în masa metalică de bază formată din separări de eutectic (M_3C + troostită), carburi secundare globulare și troostită de revenire. Determinările de duritate arată că valorile obținute sînt relativ constante pe secțiune, încadrîndu-se între limitele 47—49 HRC. Comportarea la uzură abrazivă a corpurilor de măcinare determinată prin pierderea de greutate conduce la valori reduse ceea ce lasă să se întrevadă un comportament corespunzător în exploatare. Pe un lot de corpuri de măcinare Ø 30, 40 și 50 mm testat în camera nr. 2 a morii de măcinat ciment după 3000 ore de funcționare au rezultat consumuri speciafice de cca 70g/tonă ciment măcinat față de cca 50 g/tonă cît se obține la corpurile de măcinare fabricate din fonte albe înalt aliate cu 20%Cr.

BIBLIOGRAFIE

1. *C. Dumitrescu, Gh. Albiță, A. Brînzan*, „Compoziția chimică și structura fontelor albe înalt aliate destinate fabricării pieselor supuse uzării" — Metalurgia 41(1989) 8 p. 397
2. *C. Dumitrescu, C. Velișcu, K. Muller, V. Braia, E. Para*, Brevet de invenție Nr. 92. 462/89.t

Fontes à graphite sphéroïdal truitéets pour les pièces d'abrasion résistantes à l'usure

Une des solutions classiques habituellement adoptée pour la fabrication des éléments broyeurs de l'équipement des moulins à ciment consiste à l'éxécution des pièces en aciers au carbon par forgeage, les consommations spécifiques étant de 800—1000 g/tonne matière moulue.

Selon une méthode moderne, ces éléments sont exécutes en fontes blanches au chrome élevé. Il en résulte une diminution considérable de consommations spécifiques : 40—50 g/tonne ciment moulu.

Cet exposé porte sur une nouvelle solution : l'exécution de ces pièces d'abrasion résistantes à l'usure en fontes à graphite sphéroïdal truitées.

ASPECTE PRIVIND DEZOXIDAREA ȘI DESULFURAREA OȚELURILOR PRIN INJECȚIE DE CALCIU

V. BRABIE, P. TOBOC, G. NEAGU, C. BĂLESCU *

Pe bază de date teoretice și experimentale, în lucrare se prezintă o analiză a condițiilor termodinamice și cinetice în care procesele de dezoxidare și desulfurare a oțelurilor prin tratare cu calciu se desfășoară cu randament ridicat.

Din punct de vedere termodinamic calciul se recomandă atît pentru dezoxidarea cît și pentru desulfurarea avansată a oțelurilor. De regulă, utilizarea calciului se face sub formă de pulbere de CaO sau CaSi (60—65% Si, 30—33% Ca).

Calciul se evaporă la temperatura de 1 490°C, iar presiunea de vapori la 1600°C se estimează a fi în jurul valorii de $2{,}1 \cdot 10^5$ N/m^2. Solubilitatea calciului în fierul lichid la 1600°C se apreciază a fi de 0,032%, dar este puternic îmbunătățită de prezența în oțelul lichid a Ni, C, Si, Al, fig. 1.

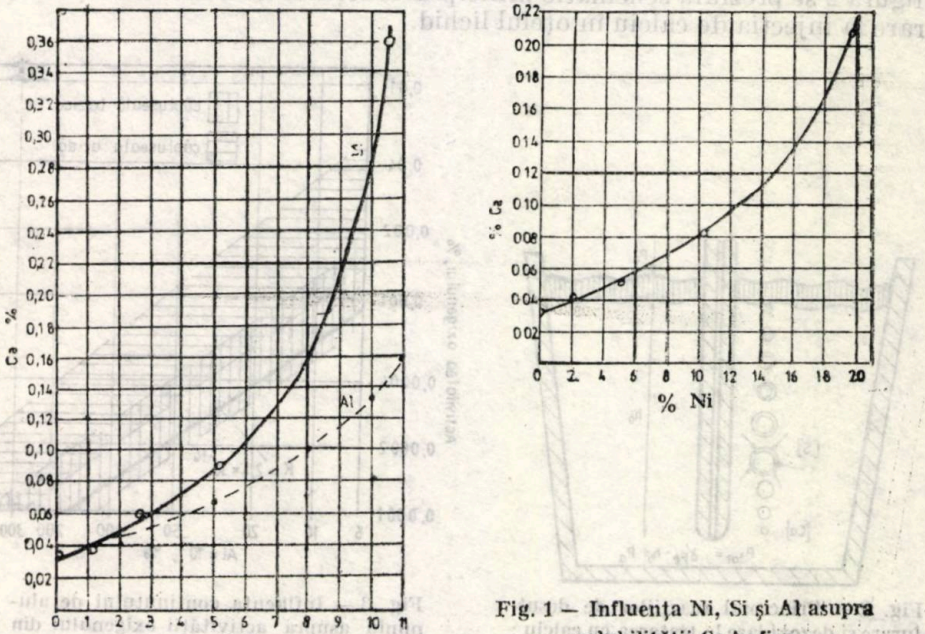


Fig. 1 — Influența Ni, Si și Al asupra solubilității Ca în fier

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări ing.; Asist ing.; Șef lucrări ing., catedra Turnătorie

Procesul de dezoxidare și desulfurare cu calciu metalic poate fi sintetizat în următoarele trei etape :

— etapa inițială caracterizată de efectul de vaporizare, etapă care durează cîteva secunde :

$$Ca \rightarrow Ca\ (g) \tag{1}$$

— etapa dizolvării parțiale care durează 30—60 s :

$$Ca\ (g) \rightarrow [Ca] \tag{2}$$

— etapa formării produselor de dezoxidare :

$$[Ca] + [O] \rightarrow CaO_{(s)} \tag{3}$$

În timpul urcării spre suprafața băii, volumul bulelor de calciu ar trebui să crească progresiv ca urmare a micșorării presiunii ferostatice. În același timp au însă loc reacțiile :

$$Ca\ (g) + [O] \rightarrow (CaO)$$

$$Ca\ (g) + [S] \rightarrow (CaS)$$

ceea ce conduce la micșorarea volumului bulelor de vapori. Oxizii și sulfurile formate se vor ridica la suprafață și vor fi absorbite de zgură. În figura 2 se prezintă schematic principiul reacțiilor de dezoxidare și desulfurare la injecția de calciu în oțelul lichid.

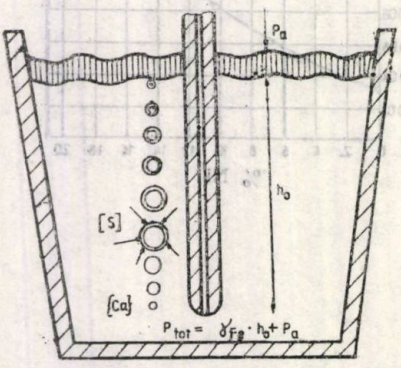


Fig. 2 — Principiul reacțiilor de desulfurare și dezoxidare la tratarea cu calciu : *Pa* — presiunea atmosferică ; h_0 — adîncimea lăncii în baie ; γ — greutatea specifică a oțelului

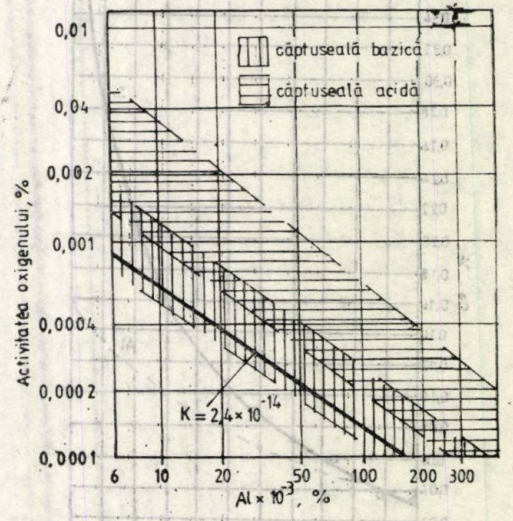


Fig. 3 — Influența conținutului de aluminiu asupra activității oxigenului din oțeluri și influența zidăriei refractare asupra echilibrului

Rolul calciului în procesele de dezoxidare și desulfurare se poate descrie prin reacția :

$$(CaO)_{(s)} + [S] = (CaS)_s + [O] \quad (4)$$

unde :

$$K = \frac{a_{(CaS)} \cdot a_{[O]}}{a_{(CaO)} \cdot a_{[S]}}.$$

Avînd în vedere că la echilibru variația entalpiei libere este nulă și considerînd $T = 1\,873$ K, $\Delta G^\circ = 56\,513$ J/mol, $a_{(CaO)} = a_{(CaS)}$ se obține din relația :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

$$\frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} = 0{,}0266. \quad (5)$$

Relația (5) arată că la tratarea oțelului cu calciu activitatea sulfului în baie este de circa 38 de ori mai mare față de cea a oxigenului ceea ce înseamnă că pentru a se obține o desulfurare corespunzătoare a băii lichide este necesară o dezoxidare prealabilă foarte avansată. Aceasta se obține prin adăugarea de aluminiu în baia metalică la dezoxidare.

În figura 3 se prezintă influența aluminiului asupra activității oxigenului din oțel la echilibru cu zidăria refractară bazică, respectiv acidă. La echilibru pentru zidărie bazică și un conținut al băii metalice de 0,05% Al se obține o activitate a oxigenului de circa 2 ppm.

Căptușeala refractară influențează echilibrul în sensul că dacă oxizii din căptușeală nu sînt mai stabili ca Al_2O_3, atunci nu se obțin condițiile de echilibru.

În figura 4 se prezintă variația conținuturilor de oxigen și de sulf din oțelul lichid la tratarea cu calciu în diferite etape ale procesului de elaborare.

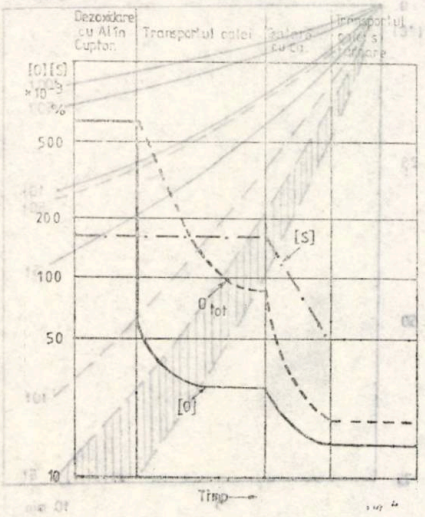


Fig. 4 — Variația conținutului de oxigen și sulf la tratarea cu calciu a oțelurilor

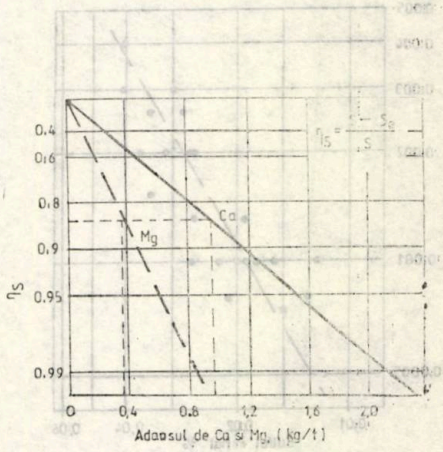


Fig. 5 — Influența adaosului de calciu sau magneziu asupra gradului de desulfurare a oțelurilor tratate în oale cu căptușeală bazică

În condiţiile în care conţinutul de aluminiu din oţelul lichid este prea scăzut, creşte necesarul de calciu pentru dezoxidare ceea ce conduce la micşorarea gradului de desulfurare. De regulă se recomandă un conţinut de 0,04% Al în oţel, înainte de injectarea cu calciu.

Pentru a se putea controla procesul de desulfurare este necesar a se cunoaşte activitatea oxigenului din baie înainte de injecţia calciului. Acest lucru se realizează cu ajutorul celulelor galvanice.

Gradul de desulfurare, pe lîngă activitatea oxigenului este influenţat şi de următorii factori :

— cantitatea de pulbere injectată ;
— conţinutul iniţial de sulf ;
— durata de injecţie ;
— adîncimea de injecţie ;
— natura zidăriei refractare şi a compoziţiei zgurei.

La şarjele din oţel dezoxidate în prealabil cu aluminiu, dacă se folosesc oale de turnare cu căptuşeală bazică, în funcţie de adaosurile de calciu sau magneziu, se pot obţine gradele de desulfurare indicate în figura 5.

Pe baza figurii 5 se pot calcula cantităţile necesare de calciu pentru un anumit grad de desulfurare. Pentru exemplificare dacă se doreşte micşorarea conţinutului de sulf de la 0,04% la 0,006%, adică un grad de desulfurare de 85%, atunci rezultă că este necesar a se adăuga în baia metalică o cantitate de 0,97 kg Ca/t în condiţiile unei activităţi a oxigenului din baia de 6—8 ppm. Acest necesar de calciu corespunde unei cantităţi de 3,2 kg CaSi sau 2,0 kg CaC_2.

Conţinutul iniţial de sulf influenţează gradul de desulfurare final. Conţinuturi iniţiale ridicate de sulf la aceeaşi cantitate de calciu injectată determină conţinuturi finale de sulf mai ridicate, fig. 6.

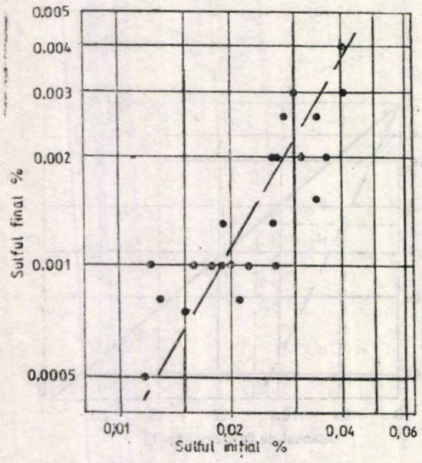


Fig. 6 — Corelaţia dintre conţinuturile iniţiale şi finale de sulf la tratarea cu calciu a oţelurilor

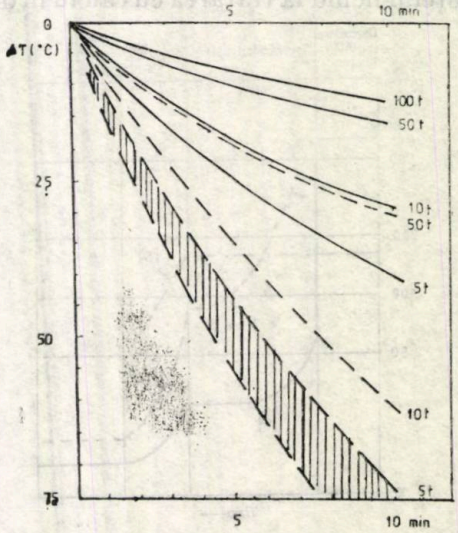


Fig. 7 — Scăderea temperaturii în oala de turnare în funcţie de durata de injecţie

Gradul de desulfurare este puternic influențat de temperatura băii metalice. În fig. 7 se prezintă micșorarea temperaturii în oala de turnare în timpul tratamentului de injecție. Se constată că scăderea temperaturii băii metalice este dublă în cazul barbotării cu argon comparativ cu oțelul nebarbotat.

Deoarece rezultate metalurgice corespunzătoare se pot obține după o durată a tratamentului de injecții de cel puțin 8 minute (figura 8), în vederea micșorării pierderilor de temperatură se recomandă o temperatură ridicată a oțelului lichid înainte de injecție, preîncălzirea oalei la temperaturi ridicate sau folosirea unor capace izolate.

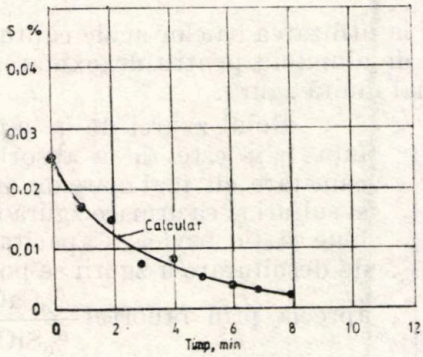


Fig. 8 — Influența duratei de tratare cu CaO asupra conținutului final de sulf în oțel

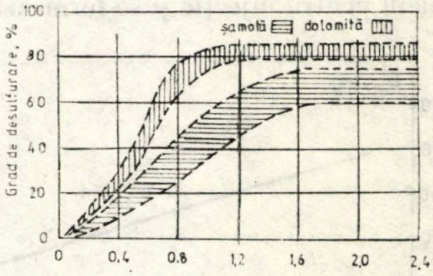


Fig. 9 — Influența cantității de calciu injectat în baia de oțel asupra gradului de desulfurare la utilizarea oalelor de turnare căptușite cu șamotă sau dolomită

În timpul tratamentului se recomandă ca lancea să fie cît mai apropiată de partea inferioară a oalei. De regulă se recomandă ca adîncimea lăncii în baie să fie de 80—85% din înălțimea băii. Presiunea gazului purtător va fi în limitele 0,5 ÷ 1,1 MPa la adîncimi de injecție ale lăncii de 1,5 ÷ 3 m.

Avînd în vedere pierderile de temperatură la oalele cu capacitate mai mică de 10 t, timpul de injecție este mai scurt față de cel considerat optim, adică 8 minute. Pentru oala de turnare de 5 t se recomandă timpi de injecție de circa 4 minute.

Încercările experimentale, pe baza analizei reacțiilor ce se desfășoară în baie, au arătat că oalele de turnare cu înălțime mare și diametru mic sînt cele mai avantajoase, deoarece durata de injecție este mai scurtă. Pe durata injecției se obține o agitare puternică a băii, ceea ce impune ca oala să aibă cu circa 20—40 cm peste înălțimea băii metalice.

Este cunoscut faptul că pentru obținerea unor conținuturi reduse de sulf este necesar un potențial de oxigen foarte scăzut. Acest lucru impune anumite limite pentru materialul refractar al oalei de turnare. Deoarece, în principiu, zidăria refractară este alcătuită din oxizi, din oxizii mai puțin stabili decît CaO are loc o dizolvare de oxigen la injecția

de calciu. Se apreciază că în timpul tratamentului cu calciu se obţin următoarele viteze de dizolvare a oxigenului din zidăria refractară :

şamotă — 70 ppm/min ;

alumină — 35 ppm/min ;

dolomită — 0 ppm/min.

Viteza de dizolvare a oxigenului creşte de la trecerea de la zidăria bazică la cea acidă. La aceeaşi cantitate de calciu injectată se obţine un grad de desulfurare cu circa 25% mai mare la zidăria din dolomită faţă de cea din şamotă, fig. 9. Cu toate acestea folosirea oalei căptuşite cu dolomită este limitată deoarece este necesară o menţinere în stare încălzită a oalei, permanentă.

Trebuie avut în vedere faptul că la utilizarea oalelor acide căptuşite cu SiO_2 se obţin consumuri mai mari de aluminiu pentru dezoxidare, de calciu pentru injecţie şi se formează mai multă zgură.

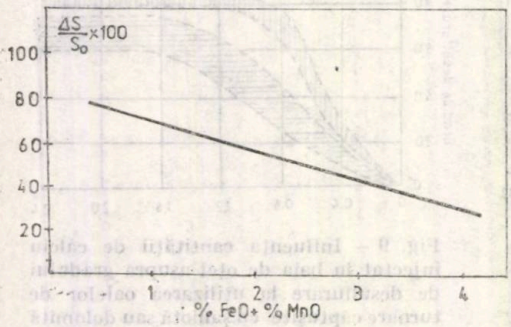


Fig. 10 — Influenţa conţinutului iniţial de FeO + MnO din zgură asupra gradului de desulfurare a oţelului

Rolul zgurei de la suprafaţa băii este de a absorbi o cantitate cît mai mare de oxizi şi sulfuri şi ca urmare zgura trebuie să fie bazică. Capacitatea de desulfurare a zgurii se poate aprecia prin raportul $\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$: : $\% Al_2O_3$. Cele mai bune rezultate se obţin cînd acest raport are valoarea de circa 0,35.

La injecţia de calciu se impune ca zgura să posede un conţinut de (FeO + MnO) cît mai redus, sub 1%. În fig. 10 se arată variaţia gradului de desulfurare funcţie de conţinutul de FeO + + MnO la injecţia de calciu în oţel folosind oală cu căptuşeală acidă.

Pentru a se obţine o zgură corespunzătoare procesului de desulfurare se impune ca zgura din cuptor să nu ajungă în oala de turnare ci să se formeze o zgură nouă din var şi fluorură de calciu în proporţie de 9 : 1 şi cantitatea de 5—10 kg/t oţel.

Concluzii

Din analiza termodinamică a reacţiilor de dezoxidare şi desulfurare cu calciu rezultă necesitatea unei dezoxidări prealabile avansate a oţelului pentru utilizarea la maximum a capacităţii de desulfurare a calciului. Se recomandă ca înainte de tratarea cu calciu conţinutul de aluminiu dizolvat în oţel să fie de cel puţin 0,04%. Cantitatea de calciu utilizată va fi în jur de 3,2 kg CaSi sau 2 kg CaC_2.

Pentru oale mici de turnare, cum este cazul oalelor utilizate în turnătoriile de oţel, durata de injecţie va fi de circa 4 minute. Presiunea gazului purtător se recomandă 0,5—1,1 MPa, iar adîncimea de injecţie 1,5—3 m.

Viteza de dizolvare a oxigenului din zidăria refractară a oalei de turnare crește de la zidăria bazică la cea acidă.

Pentru o bună desulfurare trebuie ca zgura din cuptor să nu ajungă în oala de turnare. În acest sens se recomandă a se forma o zgură nouă din var și fluorură de calciu.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. Brabie, P. Toboc, G. Neagu*, Metalurgia 5, 1986.
2. *C. Catellier, H. Olette*, Scaninject I, Lulea, 1977.
3. *G. Folmo, ș. a.*, Scand. J of Met. 9, 1980.
4. *E. Förster, ș. a.*, Stahl und Eisen 94, 1974.
5. *H. Gruner ș. a.*, Stahl und Eisen, 96, 1976.
6. *H. Gruner, ș. a.*, Scaninject I, Lulea, 1977.
7. *H. Kosmider, ș. qa.*, Stahl und Eisen, 99, 1979.
8. *T. Ototani, ș. a.*, Tran. ISI J 16, 1976.
9. *H. Richter, ș. a.*, Scaninject I, Lulea 1977.
10. *E. Spetzler, J. Wendorff*, Radex-Rundschau 1, 1976.
11. *M. Turunen*, Senkkametallurgia, 49, 1974.

Some Considerations on the Deoxidation and Desulphurization Processes by Calcium Injection in Molten Steel

On the theoretical and practical results, the thermodynamics and kinetics conditions for deoxidation and desulphurization process during refining of steel by calcium injection are presented.

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA GEOMETRIEI PIESEI ASUPRA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE

C. BRATU, L. SOFRONI, FL. ȘTEFĂNESCU *

În lucrare se analizează prin metode teoretice și experimentale, influența geometriei piesei turnate asupra procesului de solidificare a aliajelor.

Datele obținute sînt prelucrate sub formă de nomograme, grafice și fotografii care pun în evidență influența unghiului și a razei de racordare a pereților asupra poziției izotermelor de solidificare.

Geometria piesei turnate caracterizată prin grosimea echivalentă de perete, unghiul și raza de racordare la îmbinarea pereților, precum și prin existența muchiilor interioare și exterioare, influențează în mare măsură cinetica procesului de solidificare a aliajelor. În lucrarea de față se analizează pe cale teoretică și experimentală influența unghiului și a razei de racordare la îmbinarea pereților, precum și a grosimii echivalente de perete asupra procesului de solidificare [1, 2].

În figura 1, se arată schematic avansarea frontului de solidificare la o îmbinare dintre doi pereți perpendiculari, deci $\alpha = 90°$.

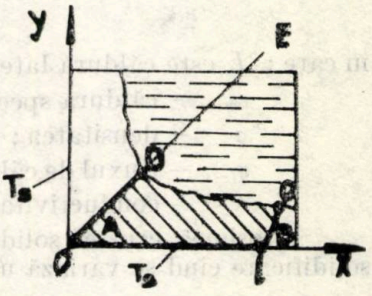


Fig. 1 — Avansarea frontului de solidificare la o îmbinare a pereților de 90°.
OB — suprafața de schimb de căldură cu temperatura T_S;
DC — suprafața frontului de solidificare cu temperatura T_K

Ecuația de bilanț termic pentru domeniul luat în considerare :

$$Q_k + Q_{ac} + Q_l = Q_S \qquad (1)$$

în care : Q_k este căldura de cristalizare ;

Q_{ac} — căldura acumulată în crusta solidificată ;

Q_l — căldura conținută de aliajul lichid ;

Q_S — căldura pierdută prin suprafața S de transfer de căldură.

Solidificarea zonei analizate (fig. 1) se produce prin deplasarea cu o anumită viteză a frontului de solidificare DC la temperatura T_k (temperatură de solidificare) iar transferul de căldură se face prin suprafața OB

* Șef lucrări dr. ing. ; Prof. dr. ing. ; Asist. dr. ing., catedra Turnătorie

de lungime l. Suprafeţele BC şi OD sînt considerate cu temperatură constantă. Cantităţile de căldură din relaţia (1) se calculează astfel :

$$Q_k = \rho l L \, (\mathrm{d}S/\mathrm{d}t) \tag{2}$$

$$Q_{ac} = \rho l c_m (T_k - \bar{T}) \, (\mathrm{d}S/\mathrm{d}t) \tag{3}$$

$$Q = l^2 \cdot q_{l-s} \tag{4}$$

$$Q_S = l^2 \int_0^l \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_S \mathrm{d}l \tag{5}$$

Temperatura medie ($\bar{T}$) se calculează cu relaţia :

$$\bar{T} = \frac{1}{S} \iint_{(S)} T \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \tag{6}$$

Unde : $S = \iint_{(x,\,y)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y = l^2$; $\iint_{(X,\,Y)} \mathrm{d}x\mathrm{d}Y = S(t)$ aria secţiunii la momentul t.

Ecuaţia de bilanţ termic (1), devine :

$$[L + c_m(T_k - \bar{T})] \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} + l q_{l-s} = \int_0^l \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0} \mathrm{d}x \tag{7}$$

în care : L este căldura latentă de solidificare ;

c_m — căldura specifică ;

ρ — densitatea ;

q_{l-s} — fluxul de căldură care se transmite în sistemul lichid-solid ;

λ — conductivitatea termică.

Grosimea crustei solidificate şi modul de avansare a frontului de solidificare cînd se variază unghiul de îmbinare al pereţilor sînt redate în figura 2. Se notează parametrul $p = \pi/\alpha$ care variază de la ∞ pînă la $\frac{1}{2}$, astfel :

$$\alpha \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right]; \qquad p \in (\infty, 2]$$

$$\alpha \in \left[\frac{\pi}{2}, \pi\right]; \qquad p \in [2, 1]$$

$$\alpha \in \left[\pi, \frac{3\pi}{2}\right]; \qquad p \in \left[1, \frac{2}{3}\right]$$

$$\alpha \in \left[\frac{3\pi}{2}, 2\pi\right]; \qquad p \in \left[\frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right]$$

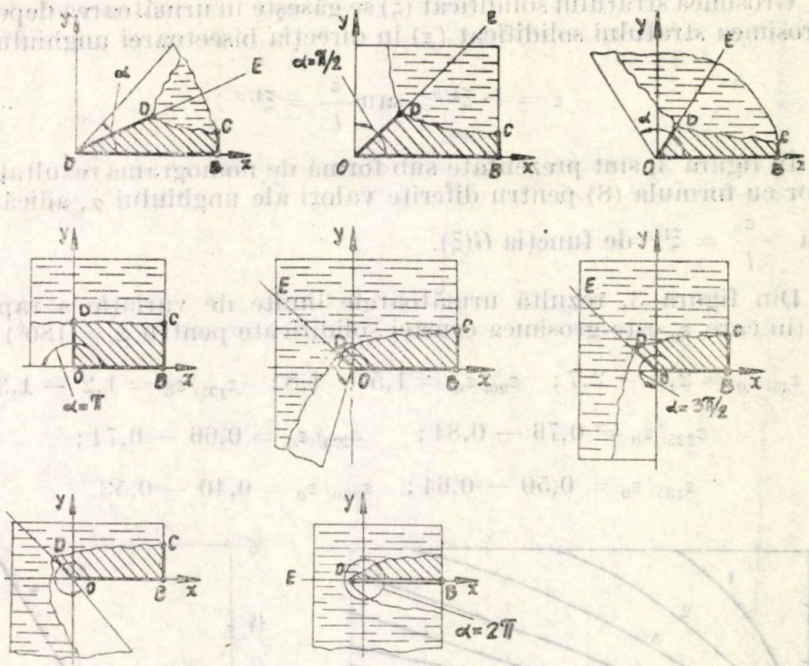


Fig. 2 — Domeniul de solidificare în cazul unui unghi de îmbinare (α) variabil: $0° < \alpha \leqslant 360°$

Prin rezolvarea ecuației de bilanț termic (7) folosind datele din lucrarea [2], rezultă funcția $G(\xi)$ care pune în evidență grosimea stratului solidificat (ξ) în funcție de unghiul de îmbinare α.

$$G(\xi) = \frac{2KA}{2+K} \tag{8}$$

în care: $$K = \frac{c_m(T_K - T_S)}{L}; \qquad A = \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c_m \cdot l^2} \tag{9}$$

Pentru $\alpha = 90°$ și $p = 2$, rezultă:

$$G(\xi) = \frac{1}{8}\left(\xi^2 \ln \frac{1+\sqrt{1+\xi^2}}{\xi} + \sqrt{1+\xi^2} - 1\right) \tag{10}$$

Pentru $\alpha = 180°$ și $p = 2$:

$$G(\xi) = \frac{\xi^2}{2} \tag{11}$$

Pentru $\alpha = 270°$ și $p = 2/3$

$$G(\xi) = \frac{9}{8}\left[\frac{\xi^4}{4} \ln \frac{1+\sqrt{1+\xi^2}}{\xi} - \frac{1}{6} + \frac{2+5\xi^2}{12}(1+\xi^2)^{1/2}\right] \tag{12}$$

Grosimea stratului solidificat (ξ) se găseşte în următoarea dependenţă cu grosimea stratului solidificat (ε) în direcţia bisectoarei unghiului α

$$\varepsilon = l \cdot \xi^{1/p} \quad \text{sau} \quad \frac{\varepsilon}{l} = \xi^{1/p} \tag{13}$$

În figura 3, sînt prezentate sub formă de nomogramă rezultatele calculelor cu formula (8) pentru diferite valori ale unghiului α, adică dependenţa $\frac{\varepsilon}{l} = \xi^{1/p}$ de funcţia $G(\xi)$.

Din figura 3, rezultă următoarele limite de variaţie a raportului $\varepsilon_\alpha/\varepsilon_0$ (în care ε_0 este grosimea crustei solidificate pentru $\alpha = 180°$):

$$\varepsilon_{45}/\varepsilon_0 = 2{,}2 - 2{,}7\,; \quad \varepsilon_{90}/\varepsilon_0 = 1{,}5 - 1{,}8\,; \quad \varepsilon_{135}/\varepsilon_0 = 1{,}2 - 1{,}35\,;$$

$$\varepsilon_{225}/\varepsilon_0 = 0{,}76 - 0{,}84\,; \quad \varepsilon_{270}/\varepsilon_0 = 0{,}66 - 0{,}74\,;$$

$$\varepsilon_{135}/\varepsilon_0 = 0{,}50 - 0{,}64\,; \quad \varepsilon_{360}/\varepsilon_0 = 0{,}40 - 0{,}53.$$

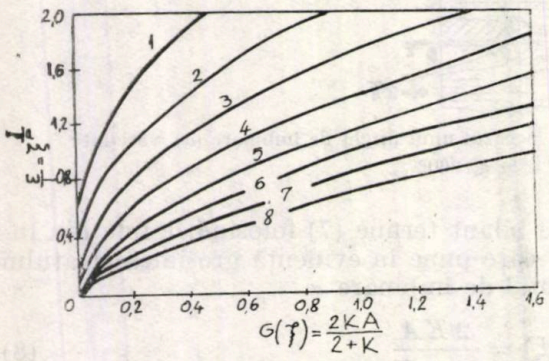


Fig. 3 — Variaţia în timp a grosimii crustei solidificate în direcţia bisectoarei, adică $\frac{\varepsilon}{l} = \xi^{1/p}$ în funcţie de $G(\xi)$ pentru diferite unghiuri α, egale cu 45°(1); 90°(2); 135°(3); 180°(4); 225°(5); 270°(6); 315°(7) şi 60°(8).

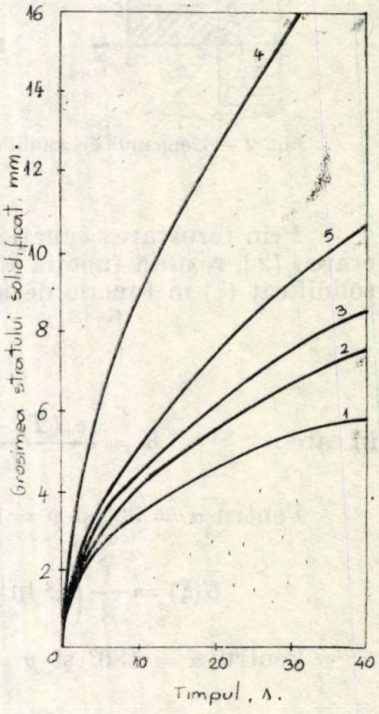


Fig. 4 — Curbele de solidificare a oţelului carbon pentru o îmbinare de 270° (curbele 1, 2, 3) şi 90° (4) în comparaţie cu un perete plan la $\alpha = 180°$

După datele lui B. B. Guleaev din lucrarea [3] rapoartele $\varepsilon_\alpha/\varepsilon_0$ sînt următoarele:

$$\varepsilon_{45}/\varepsilon_0 = 2{,}9 - 3{,}1\,; \quad \varepsilon_{90}/\varepsilon_0 = 1{,}7 - 1{,}9\,;$$

$$\varepsilon_{135}/\varepsilon_0 = 1{,}25 - 1{,}4\,; \quad \varepsilon_{270}/\varepsilon_0 = 0{,}48 - 0{,}70.$$

În figura 4, sînt prezentate curbele de solidificare a oțelului carbon la unghiuri de îmbinare de 270° și respectiv 90° în comparația cu un perete plan, adică la $\alpha = 180°$. La o îmbinare a pereților de 270° s-a variat raza de racordare în limitele : 3,5 mm (curba 1); 9 mm (curba 2) și 17 mm (curba 3).

Pentru verificarea datelor teoretice s-au efectuat experimentări pe piese cilindrice cu dimensiunile Ø 120 mm și $l = 100$ mm turnate din amestec stearină-parafină cît și din oțel carbon. În forma cilindrică realizată din ipsos s-au montat diferite miezuri la care s-au variat unghiul și raza de racordare sau grosimea echivalentă de perete.

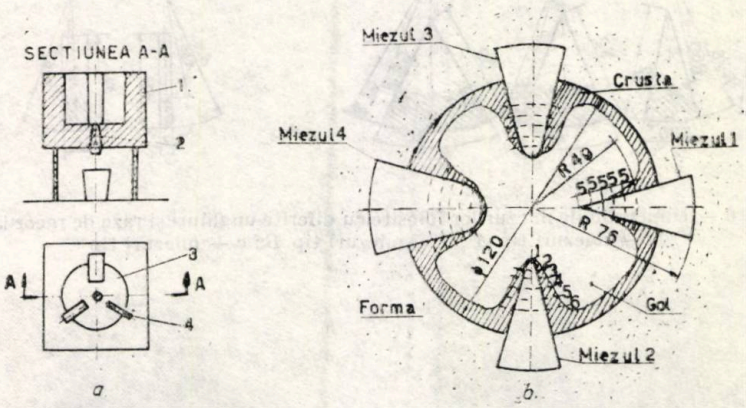


Fig. 5 — Schema de experimentare (a) și secțiune prin forma de turnare (b) : 1 — formă de ipsos ; 2 — orificiu pentru evacuarea amestecului lichid ; 3 — cavitatea formei ; 4 — miezuri de ipsos

În figura 5 este prezentată schema instalației de experimentare (a) precum și o secțiune prin forma de turnare (b) în care sînt montate miezurile. Forma și dimensiunile miezurilor sînt prezentate în figura 6. S-au folosit trei tipuri de miezuri : miezuri tip A cu unghiul de 30° la care s-a variat raza de racordare ; miezuri tip B la care s-a variat unghiul de la 15° la 60° și miezuri tip C la care s-a variat grosimea echivalentă de perete în limitele 7;15 și 30 mm.

Rezultatele experimentale obținute prin modelare fizică, pentru cele trei condiții de experimentare cu miezuri de tip A, B și C sînt prezentate în figura 7.

Pentru verificarea rezultatelor experimentale de laborator s-au turnat probe din oțel carbon, avînd aceeași configurație geometrică (adică folosind tot miezuri de tip A, B și C). Poziția frontului de solidificare după circa 10 s, pentru probele turnate din oțel este prezentată în figura 8.

S-a studiat, de asemenea, poziția frontului de solidificare în cazul unor piese care prezintă îmbinări de tip L (fig. 9, a) și tip T (fig. 9, b).

Datele experimentale obținute evidențiază o bună concordanță cu cele teoretice ceea ce rezultă că geometria piesei influențează în mare măsură procesul de solidificare.

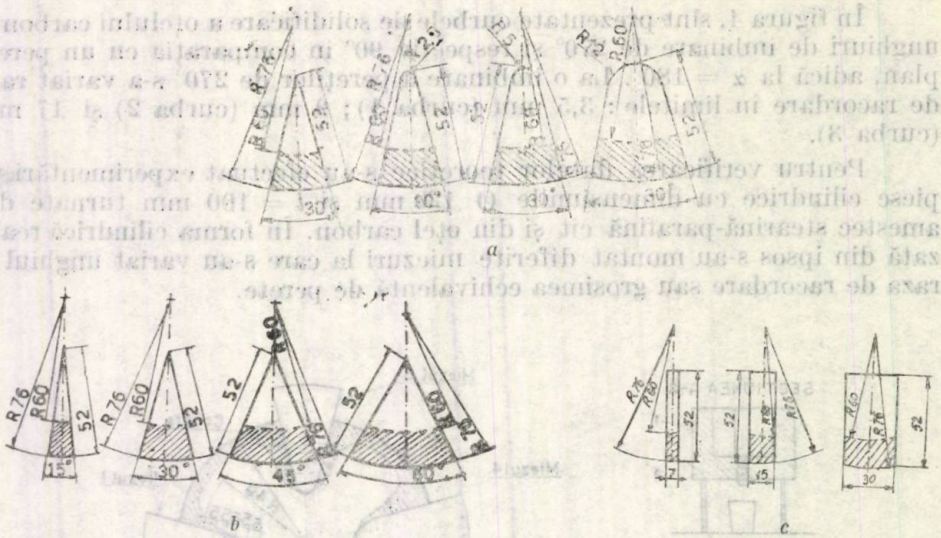


Fig. 6 — Dimensiunile miezurilor folosite cu diferite unghiuri și raze de racordare : a — miezuri tip A ; b — miezuri tip B ; c — miezuri tip C

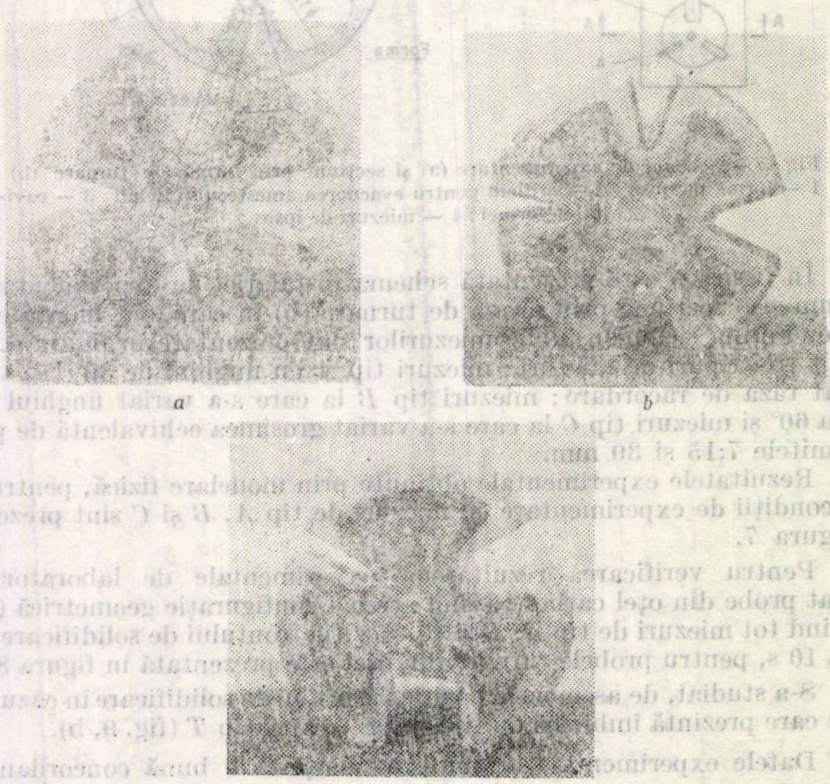


Fig. 7 — Modul de avansare a frontului de solidificare pentru miezuri de tip A (a), miezuri tip B (b) și miezuri tip C(c)

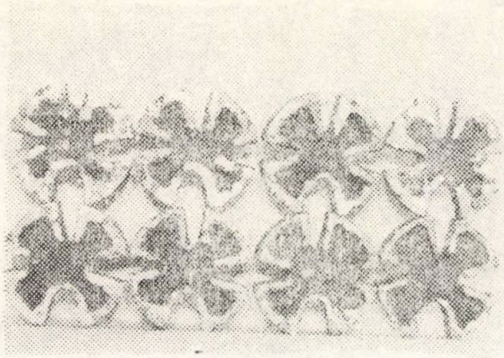
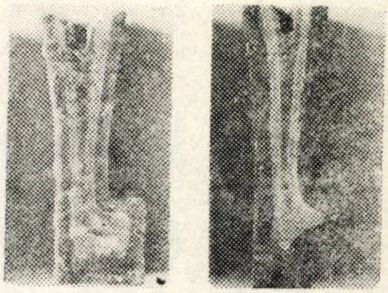


Fig. 8 — Poziția frontului de solidificare pentru probe turnate din oțel



a *b*

Fig. 9 — Poziția frontului de solidificare pentru piese tip *L* (a) și de tip *T* (b)p

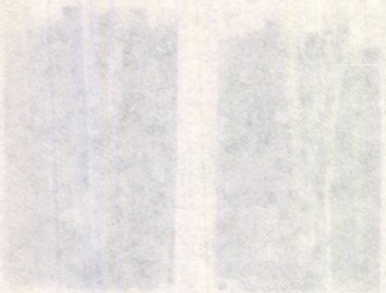
În concluzie, pentru îmbunătățirea calității pieselor turnate trebuie să se ia în considerare procesul de solidificare, deoarece el este influențat pe lîngă condițiile de turnare, natura aliajului, natura formei și de geometria piesei.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Sofroni, V. Brabie, C. Bratu*, Bazele teoretice ale turnării, București, Editura didactică și pedagogică, 1980.
2. *Iu. A. Samoilovici*, Formirovanie slitka, Moscova, Metallurghia, 1977.
3. *B. B. Guleaev*, Zatverdevanie i neodnorodnosti stali, Metallurghizdat, 1950.
4. *Iu. A. Samoilovici*, Micro-computer v reșenii zadaci cristallizații slitka, Moscova, Metalurghia, 1988.

Researches Concerning the Influece of Piece Geometry on the Solidification Process

The paper presents an analysis by theoretical and practical methods concerning the influence of cast piece geometry on the solidification process. Obtained data on the influence of piece geometry on the solidification isotherms — by using nomograms, graphics and photos — are presented.



CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA DISTRIBUȚIEI BORULUI ÎN AUSTENITĂ ASUPRA CĂLIBILITĂȚII UNOR OȚELURI PENTRU CONSTRUCȚII DE MAȘINI CU CONȚINUT SCĂZUT ÎN ELEMENTE SCUMPE ȘI DEFICITARE

GEORGETA COȘMELEAȚĂ, M. MARIN, M. BANE *

În lucrare se prezintă rezultatele privind distribuția borului în austenită în cazul oțelurilor cu 0,4% C și cu conținut scăzut în elemente scumpe și deficitare (crom și nichel fiecare sub 0,5 iar molibden sub 0,15, proporții care pot proveni chiar din materia primă utilizată la obținerea oțelurilor), microaliate cu 0,003%B sau 0,003% și 0,04% Ti prin metoda autoradiografică și mecanismul prin care borul influențează calitatea acestor oțeluri. Acest mecanism a fost stabilit corelînd datele analizei autoradiografice cu analiza prin microscopie electronică.

Presiunea economică puternică pentru reducerea consumului de oțeluri aliate cu elemente scumpe și deficitare a impus obținerea unor oțeluri economice aliate, tratabile termic destinate construcției de mașini, cu proprietăți analoage sau superioare celor aliate cu elemente scumpe și deficitare. Acest lucru a fost impus de declanșarea crizei de materii prime, cînd trei elemente din compoziția oțelurilor tratabile termic destinate construcției de mașini și-au accentuat caracteristica de elemente deficitare și anume nichelul, cromul și molibdenul. Prețul acestora variind de la an, la an, fiind în creștere a apărut necesitatea limitării conținutului acestora și eventual a găsirii unor posibilități pentru înlocuirea lor, chiar și pentru țări puternic dezvoltate.

În acest scop s-a extins preocuparea pentru fabricarea și utilizarea oțelurilor microaliate cu B, Ti, Al, Mo, Nb, V, adăugate individual sau în combinație unele cu altele.

Oțelurile microaliate aparținînd acestei clase de oțeluri sînt în atenția specialiștilor încă de la începutul deceniului 6 ; în 1963 a avut loc în Marea Britanie primul congres dedicat acestei probleme.

Un prim element care s-a utilizat și se utilizează și în prezent în microalierea oțelurilor tratabile termic destinate construcției de mașini este borul [1, 2, 3, 4, 5, 6], care adăugat în proporții homeopatice (0,0005—0,005%) determină o creștere sensibilă a călibilității, ceea ce permite pe de o parte înlocuirea parțială în compoziția mărcilor existente de oțeluri a unor elemente deficitare ca de exemplu nichelul, cromul și molibdenul, fără a diminua caracteristicile de rezistență, iar pe de altă parte crearea

* Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări ing., catedra Metalurgie fizică

unor noi mărci de oţeluri microaliate cu bor cu proprietăţi de rezistenţă superioare.

Un al doilea element utilizat pentru microalierea oţelurilor pentru construcţii este titanul.

Datele din literatură [7, 8] arată că implementarea oţelurilor microaliate cu bor sau cu bor şi titan s-a făcut cu mult succes.

Cu toate acestea, extinderea unor astfel de oţeluri (microaliate cu bor sau cu bor şi titan) a fost limitată de o serie de factori obiectivi. Printre aceştia se numără în primul rînd faptul că mecanismele prin care microalierea cu bor sau cu bor şi titan influenţează caracteristicile structurale tehnologice şi de exploatare nu sînt pe deplin clarificate, după cum nu sînt pe deplin clarificate mecanismele influenţei pozitive asupra călibilităţii.

Lucrarea de faţă îşi propune să contribuie la explicarea influenţelor distribuţiei borului în austenită asupra călibilităţii unor oţeluri pentru construcţii de maşini, mai economic aliate (crom şi nichel fiecare sub 0,5 iar molibden sub 0,15) proporţii care pot proveni chiar din materia primă utilizată la obţinerea oţelurilor, oţeluri capabile să înlocuiască în cele mai bune condiţii oţelurile aliate de îmbunătăţire utilizate în prezent, cum sînt oţelurile care conţin 0,45—0,75% Cr, 1—1,4% Ni (41 CrNi12) şi oţelurile cu 1,4 — 1,7%Cr, 1,4 — 1,7% Ni şi 0,15 — 0,3 Mo (34 MoCrNi15).

1. Procedură experimentală

Pentru evidenţierea influenţei distribuţiei borului în austenită asupra călibilităţii oţelurilor a căror compoziţie este indicată în tabelul 1, oţelurile au fost elaborate într-un cuptor cu inducţie cu o capacitate de 50 Kg.

Tabel 1

Nr. crt.	Tipul oţelului	Compoziţia chimică, %							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	B	Ti
1.	C — Cr	0,4	0,63	0,17	0,4	—	—	—	—
2.	C — Cr — B	0,4	0,63	0,17	0,4	—	—	0,03	—
3.	C — Cr — B — Ti	0,4	0,66	0,22	0,39	—	—	0,003	0,04
4.	C — Cr — Ni — Mo	0,4	0,67	0,19	0,4	0,4	0,13	—	—
5.	C — Cr — Ni — Mo — B	0,4	0,67	0,19	0,4	0,4	0,13	0,003	—
6.	C — Cr — Ni — Mo — B — Ti	0,4	0,69	0,29	0,41	0,4	0,14	0,003	0,04

Pentru microaliere cu bor s-a utilizat ferobor (cu 16% B), care s-a introdus înainte de evacuarea oţelului. Ţinînd seama de valorile potenţiale termodinamice izobare ale oxizilor şi nitrurilor de bor, aluminiu şi titan, utilizarea alături de bor şi a titanului a impus mai întîi dezoxidarea cu aluminiu şi denitrurarea cu titan.

Oţelurile au fost turnate în linguri cu secţiunea pătrată de 75 × 75 mm. Lingourile au fost forjate în bare rotunde de diferite dimensiuni (Ø 6—Ø 32) în funcţie de programul experimental.

Pentru aprecierea călibilității s-a utilizat metoda Jominy. Temperatura de austenitizare în vederea determinării călibilității a fost de 850°C.

În vederea punerii în evidență a distribuției borului în austenită, datorită prezenței lui în proporții homeopatice neputîndu-se utiliza microanaliza cu raze X, s-a utilizat metoda autoradiografică, folosind ca trasor radioizotopul B, și ca detector acetobutyratul de celuloză care s-a dovedit a fi sensibil la particulele α emise de reacțiile termice ale neutronilor cu acest izotop și insensibil la radiațiile β și γ [9, 10, 11, 12,].

Distribuția titanului a fost pusă în evidență prin microanaliză cu raze X la microsonda electronică.

Stabilirea influenței distribuției borului în austenită asupra călibilității s-a făcut prin corelarea valorilor durității HRC obținută pe probele Jominy cu analiza automicroradiografică, cu microanaliză cu raze X și cu studiul microstructurii la microscopul electronic prin transmisie, utilizînd replici de extracție și folii.

2. Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Curbele de călibilitate trasate pe baza durităților HRC obținute pe probele Jominy sînt redate în fig. 1.

Automicroradiografiile efectuate pe eșantioane debitate din capătul probelor Jominy confecționate din oțelurile microaliate cu bor sau cu bor și titan (fig. 2) arată că borul este plasat în limitele grăunților de austenită și la suprafața acestora. Acest mod de distribuție a borului conduce la micșorarea energiei limitelor dintre grăunți, mărindu-se stabilitatea austenitei subrăcite, deci creșterea călibilității [11]

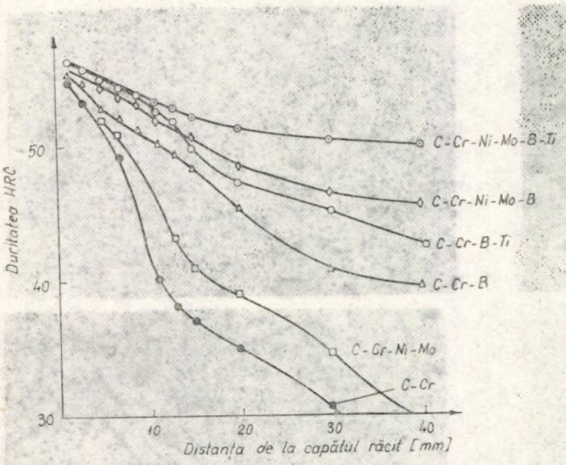


Fig. 1 — Curbele de călibilitate

Ipoteza rolului determinat al distribuției borului în principal în limitele dintre grăunți și în straturile superficiale ale acestora rezultă clar din compararea datelor privind călibilitatea oțelurilor studiate în prezenta lucrare cu automicroradiografiile corespunzătoare.

Astfel analiza automicroradiografiilor din fig. 2 arată că în oțelurile microaliate cu bor și titan densitățile urmelor optice, determinate conform metodei descrise în lucrarea [11] sînt mari față de oțelurile microaliate numai cu bor, concentrația borului în limitele grăunților și la suprafața acestora este mai mare în cazul primelor oțeluri. Faptul că adîncimea de pătrundere a călirii în cazul oțelurilor microaliate cu bor și titan este mai mare decît a oțelurilor microaliate numai cu bor (fig. 1) confirmă ipoteza

că, creşterea adîncimii de călire a oţelurilor pentru construcţii prin microaliere cu bor sau cu bor şi titan este determinată de segregaţia borului la limitele grăunţilor, călibilitatea fiind cu atît mai mare cu cît concentraţia în aceste zone a borului solubil este mai mare.

Pentru a determina concentraţia borului în limitele grăunţilor după densitatea urmelor optice s-a folosit metoda descrisă în lucrarea [11], obţinîndu-se rezultatele menţionate în tabelul 2. Din acest tabel rezultă că în cazul oţelurilor microaliate cu bor şi titan, concentraţia borului în limitele dintre grăunţi este mai mare decît în cazul oţelurilor microaliate numai cu bor.

Tabelul 2

Densitatea borului în limitele grăunţilor şi la suprafaţa lor în cazul oţelurilor microaliate cu bor şi titan

Oţelul	N_B^l	N_B^S	N_B^l/N_B^S
C — Cr — B	9,7	1,04	9,30
C — Cr — B — Ti	12,8	1,53	9,30
C — Cr — B — Ti	10,4	1,09	9,50
C — Cr — Ni — Mo — Bo — Ti	13,8	1,52	8,52

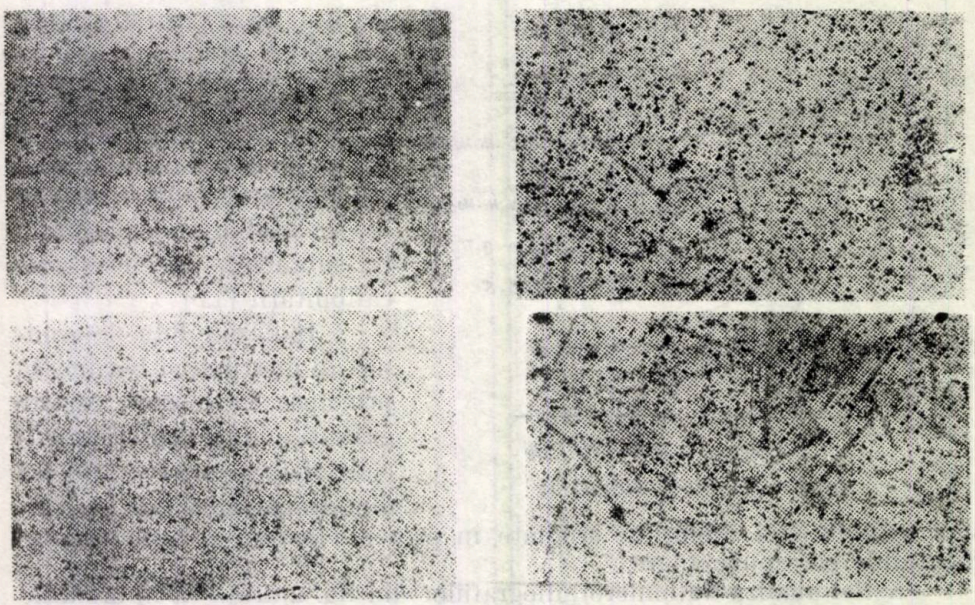


Fig. 2-Automicroradiografiile probelor din oţelurile:
a. C—Cr—B; b. C—Cr—B—Ti; c. C—Cr—Ni—Mo—B—Ti; d. C—Cr—Ni—Mo—B—Ti

Imaginile de raze X, obţinute pe proba din oţelurile microaliate cu bor şi titan cu ajutorul microsondei electronice în vederea determinării distribuţiei titanului, au arătat că titanul se găseşte în proporţie mică în matrice [11]. Acest mod de distribuţie a titanului explică de ce prezenţa

titanului ca element de microaliere alături de bor mărește în comparație cu borul, mai puțin călibilitatea (fig. 1).

În capitolul 3 din lucrarea [11] s-a arătat că sînt mai multe ipoteze care încearcă să explice influența microalierii cu bor asupra curbelor .T.T., deci asupra călibilității. Analiza critică a acestor ipoteze arată însă că mecanismul prin care borul influențează călibilitatea oțelului este un mecanism foarte complex, principalul rol în determinarea acestei influențe jucîndu-l faptul că borul, element horofil în raport cu fierul se găsește la conținuturi pînă la 0,005% distribuit în special în straturile superficiale ale grăunților de austenită și în limitele dintre aceștia. La aceste concentrații o parte din bor se separă la răcire sub formă de borocarburi de tipul $M_{23}(B, C)_6$ și B_4C, legate coerent cu matricea (fig. 3).

Considerînd deci că principalul rol în determinarea influenței borului asupra călibilității îl joacă distribuția lui în straturile superficiale ale grăuntelui și în limitele dintre aceștia, după părerea noastră mecanismul prin care sînt deplasate curbele T.T.T. la dreapta, respectiv prin care se mărește călibilitatea oțelurilor se poate explica astfel:

Se consideră pentru viteza de germinare V_n

$$V_n \approx e^{\frac{-\Delta\Theta C}{RT}} \cdot e^{-\frac{Ua}{RT}}$$

unde $\Delta\Theta c$ este energia necesară formării nucleului de dimensiune iar Ua energia de activare pentru difuzia atomilor din matrice în germeni. Din această relație rezultă că la subrăciri mici viteza de germinare este controlată de fluctuația critică, iar la subrăciri mari de energia de activare.

Prin microaliere cu bor, borul formînd cu fierul γ soluție solidă interstițială, mărește energia liberă a austenitei, ceea ce are ca efect mărirea forței motrice a transformării austenitei în ferită, deci creșterea energiei critice necesare formării germenilor la transformarea perlitică. O creștere suplimentară a energiei critice rezultă și din faptul că prin dizolvarea borului la limitele grăunților de austenită se reduce sensibil energia liberă a limitelor.

În domeniul transformării bainitice transformarea este controlată de energia de activare Ua pentru difuzie, care se mărește datorită faptului că borul se găsește atît în straturile superficiale cît și în limitele dintre grăunți și că o parte din bor se află sub formă de borocarburi coerente cu matricea.

Considerînd și influența pe care o manifestă borul în proporții scăzute (pînă la circa 0,005%) asupra capacității de creștere a grăunților de austenită, borul mărind grăuntele de austenită deci stabilitatea acesteia, ceea ce are ca efect scăderea vitezei de germinare, rezultă clar că mecanismul prin care microalierea cu proporții scăzute în bor este mecanism foarte complex, un rol important în acest proces jucîndu-l fără îndoială viteza de creștere a germenilor, care se micșorează datorită micșorării coeficientului de difuzie D de prezența borului și titanului.

Influența pozitivă a prezenței alături de bor a titanului în proporții pînă la 0,05% (conținutul optim de titan este determinat de conținutul în azot) se explică prin faptul că titanul leagă azotul sub formă de nitruri (fig. 4) eliberînd prin aceasta o parte din bor din nitrura de bor care

atunci cînd conţinutul total în bor este pînă la aproximativ 0,005%, se dizolvă în straturile superficiale ale grăunţilor mărind suplimentar călibilitatea oţelurilor.

Analiza prin microscopie electronică a arătat că structura oţelurilor în stare călită este formată de martensită în şipci, şipcile de martensită au o substructură formată din regiuni alunecate cu mare densitate în dislocaţii, foarte rar conţinînd macle şi prezenţa unor precipitate (fig. 5). Imaginile de difracţie electronică pe arii selectate au indicat prezenţa unei martensite cu structură modulată, cu lungimea de undă a modulării

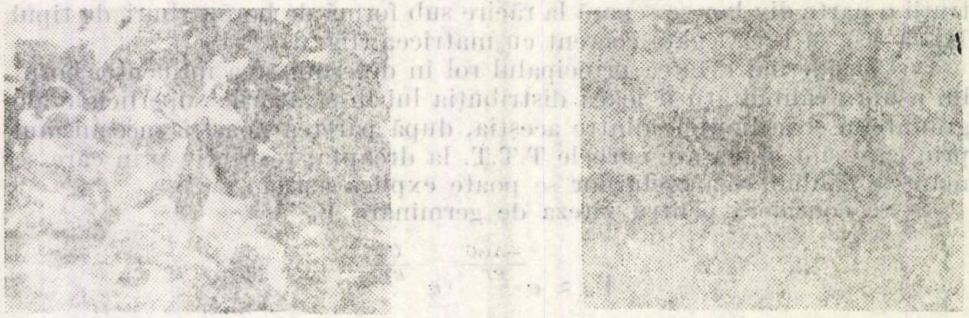


Fig. 3 — Imagine TEM pe replici de extracţie — OţelC — Cr — Ni — Mo — B — T

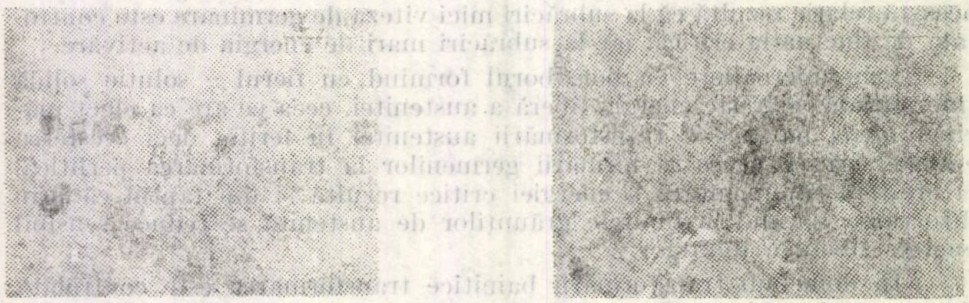


Fig. 4 — Imagine TEM pe replici de extracţie — a. Oţel — C — Ni Mo — B — Ti
b — Oţel Cr — Ni — Mo — B

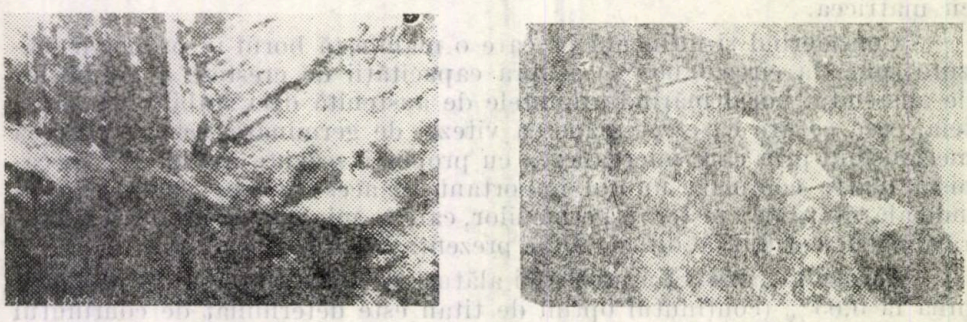


Fig. 5 — Imagine TEM pe folii din : a. Oţel C — Cr — B — Ti (martensită în şipci) ; b — Oţel C — Cr — Ni — M — B (precipitate la limitele şipcilor de martensită)

de 3,93 Å, prezența unui film subțire de austenită reziduală la limitele cristalelor de martensită și a precipitatelor identificate pe replicile de extracție.

Concluzii

Din analiza cercetărilor experimentale se desprind următoarele concluzii :

1. Microalierea cu bor sau cu bor și titan mărește adîncimea de pătrundere a călirii, efect determinat de influența exercitată de bor și titan atît asupra vitezei de germinare cît și asupra vitezei de creștere a germenilor.

2. Cu ajutorul analizei autoradiografice s-a pus în evidență că borul este distribuit predominant în limitele grăunților de austenită și în concentrații ceva mai mici în zonele de la suprafață.

3. Cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie pe replici și folii s-a pus în evidență microstructura noilor oțeluri, obținută prin călire precum și substructura martensitei în șipci și precipitatele prezente în șipcile de martensită.

4. Pe baza datelor obținute s-a propus o ipoteză cu privire la mecanismul influenței micoalierii cu bor și titan asupra călibilității.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. S. Meskin*, Osnovî leghirovania stali, Metallurghizdat, Moscova, 1964.
2. *J. Field*, Metal Progress, august 1953, p. 78
3. *E. Houdremont*, Speţialnie stali, Moscova, Metallurghizdat, 1959
4. *N. Geru, ş. a.* , Materiale metalice. Structură, proprietăţi, utilizări. Editura Tehnică, Bucureşti, 1985.
5. *F. Melloy, G. Russ, C. John*, Metal Progress, noiembrie, 1966, pag. 82.
6. *E. Goldstein*, Microleghirovania stali i ciuguna, Moscova, 1959
7. *G. Melloy, F. Slimmon ş.a.*, Metallurgical Transactions, 1973. Vol. 4, nr. 10, pag. 2279.
8. Stahlschlussel, 1980.
9. *W. T. Cook, P. T. Arthur*, Met. Technology, 1975, decembrie, pag. 517.
10. *J. Hute ş. a.*, Steel research, 1986, nr. 5, pag. 216.
11. *G. Coşmeleaţă*, Teză de doctorat, IPB, 1987.
12. *R. Habu, S. S. Goda*, Tetsu to Hagane, 62, 1976, nr. 14, pag. 1851.

Researches on B Distribution Influence in the Austenite in the Case of 0,4% C Steels with a Low Contents in Expensive Elements

In the work are presented the results regarding de distributions of B into the austenite in the case ofthe steels with 0,4 C and with a low contents in expensive elements (Cr, Ni each under 0,5 and Mo under 0,15%; proportions which can proceed even from the raw material used to obatin steels); microalloyed with 0,003 B or 0,003 B and 0,04 Ti through the method autoradiography and the mechanism through which B has an influence under the quality of these steels. This mechanism was estabilished through correlation with the data of the autoradiographied analyse, through electronic microscopy.

CERCETĂRI PRIVIND CORELAȚIA ÎNTRE COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MODIFICATORILOR ȘI TENSIUNEA DE VAPORI A Mg

M. CHIȘAMERA, I. RIPOȘAN *

În urma experimentărilor efectuate prin metoda pierderilor în greutate a fost obținută o corelație între compoziția chimică a modificărilor și tensiunea de vapori (P) a Mg de tipul: P = 927,7% Mg — 688,5% Ca + 742,6% Ti — 102,5% Al — 65,4% Si [Pa].

Corelația este valabilă în condițiile în care raportul

$$\frac{Mg + Ti/}{Si + Ca + Al} = 0{,}13 - 0{,}25,$$

ceea ce acoperă întreaga gamă a modificatorilor utilizați curent în practică.

Una din problemele cele mai importante cu care se confruntă producătorii de fonte modificate care utilizează prealiaje pe bază de Mg este dirijarea intensității reacției de asimilare a modificatorului astfel încît aceasta să se desfășoare cît mai liniștit și cu un randament cît mai mare de asimilare a elementelor modificatoare. Utilizarea prealiajelor complexe pentru modificare a dus la diminuarea intensității reacției datorită scăderii tensiunii de vapori a Mg atît pe seama reducerii concentrației acestuia cît și a combinațiilor lui cu elementele din prealiaj.

Diversitatea mare a prealiajelor modificatoare cu Mg și lipsa datelor asupra tensiunii de vapori a Mg în acestea reprezintă unul din motivele principale care stau la baza controlului redus asupra intensității reacției și variației în limite foarte largi a randamentului de asimilare a Mg. Experimentările efectuate de autori asupra influenței conținutului de Mg în prealiaj asupra randamentului asimilării acestuia în fontă au arătat că, în condițiile modificării prin procedeul Sandwich creșterea conținutului de Mg în prealiajele de tipul FeSiCaMg de la 5 la 10% duce la scăderea randamentului de asimilare a Mg, în medie, de la 50 % la 35 %. Rezultă o utilizare mult mai eficientă a modificatorului cu conținut mai scăzut de Mg datorită tensiunii de vapori mai reduse și deci a intensității mai reduse a reacției.

Pornind de la aceste considerente în lucrarea de față s-a urmărit determinarea unei corelații între compoziția chimică a principalilor modificatori utilizați în mod curent în practică și tensiunea de vapori a Mg.

Condiții de experimentare

Pentru determinarea tensiunii de vapori a Mg în prealiaje s-a adoptat metoda pierderii în greutate [1], în timpul încălzirii la o temperatură constantă, în mediu protector de argon. În acest scop s-a utilizat insta-

* Șef lucrări dr. ing.; Conferențiar dr. ing., catedra Turnarea metalelor

lația din fig. 1. Procesul de vaporizare a Mg se desfășoară într-o capsulă metalică în care se introduc nacelele cu eșantioanele cîntărite în prealabil. Nacelele, de o construcție specială, nu permit recondensarea vaporilor de Mg rămași în capsulă în momentul opririi cuptorului. Eșantioa-

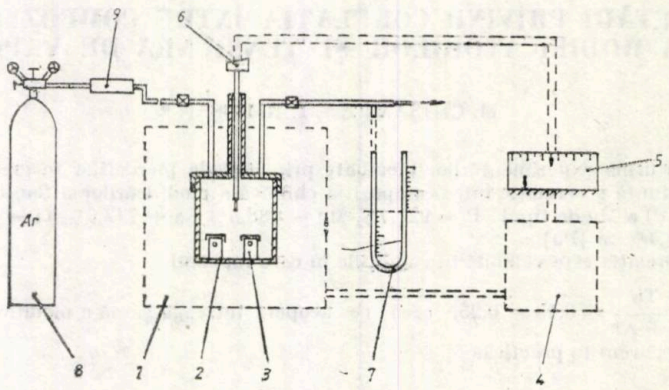


Fig. 1 — Instalație pentru determinarea tensiunii de vapori a Mg în prealiaje: 1 — cuptor de menținere; 2 — capsulă; 3 — nacelă; 4 — transformator alimentare; 5 — milivoltmetru termoregulator; 6 — termocuplu PtRh — Pt; 7 — manometru în formă de U; 8 — butelie cu Ar; 9 — purificator pentru reținerea umidității din gazul protector.

nele din prealiaj, sub formă de pulbere, au fost încălzite și menținute la temperatura de 1150°C. În interiorul capsulei a fost creată o atmosferă protectoare prin insuflare de argon la o presiune de 40 ... 60 Pa care nu afectează practic condițiile de vaporizare a Mg. În timpul determinărilor

Tabelul 1

Compoziția chimică a prealiajelor utilizate pentru experimentări

Nr. crt.	Tip prealiaj	Compoziția chimică, %						
		Mg	Ca	Ti	Al	Si	PR	Fe
1.	Mg. tehnic	99,8	—	—	—	—	—	—
2.	FeSiCaTiAlCeMg (6)	6,4	5,8	4,0	0,52	50,36	0,9	rest
3.	FeSiCaCeMg (5)	5,6	1,07	—	0,31	46,37	0,32	rest
4.	FeSiCaCeMg (10)	10,0	1,5	—	0,50	48,9	1,0	rest
5.	FeSiCaTiCeMg (5)	4,5	5,5	8,0	0,80	49,32	0,4	rest
6.	FeSiCaAlTiMg (7)	7,3	2,05	2,0	13,65	48,20	—	rest
7.	FeSiMg (6)	5,65	—	—	0,50	50,3	—	rest
8.	FeSiMg (16)	16,0	—	—	0,30	60,3	—	rest
9.	AlMg (5)	5,0	—	—	93,1	—	—	—
10.	AlMg (14)	14,2	—	—	84,3	—	—	—

au fost menținuți constanți principalii parametri ai procesului de vaporizare: temperatură, presiune, viteză și timp de încălzire. Compoziția chimică a prealiajelor utilizate la experimentări este prezentată în tabelul 1.

Determinarea tensiunii de vapori a Mg în prealiaje s-a efectuat pe baza corelației existente între aceasta și activitatea termodinamică a Mg în prealiaj :

$$P_{Mg} = a \cdot P^0_{Mg} \quad (1)$$

unde : P_{Mg} este tensiunea de vapori a Mg în prealiaj ;
P^0_{Mg} — tensiunea de vapori a Mg metalic pur ;
a — activitatea termodinamică a Mg în prealiaj.

Activitatea Mg s-a determinat pe seama pierderilor în greutate :

$$a = \frac{\Delta G}{\Delta G^0} \quad (2)$$

unde : ΔG este pierderea în greutate a prealiajului ;
ΔG^0 — pierderea în greutate a Mg pur.

Tensiunea de vapori a Mg metalic pur a fost determinată cu relația [2] :

$$\lg P^0_{Mg} = 8{,}037 - (7115/T),\ \text{mm Hg} \quad (3)$$

Rezultate obținute

Utilizînd relațiile (1), (2) și (3), pe baza pierderilor de Mg, în greutate, au fost obținute datele comparative asupra tensiunii de vapori a Mg, prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Date comparative privind tensiunea de vapori a prealiajelor cu Mg

Nr. crt.	Tip prealiaj	% Mg	ΔG_{Mg}, g/min	$a = \frac{\Delta G}{\Delta G_0}$	P = a. Po (Pa)
1.	Mg. tehnic	100	0,03339	1	145. 236
2.	FeSiCaTiAlCeMg (6)	6,4	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,0108	1569
3.	FeSiCaCeMg (6)	5,6	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,0096	1394
4.	FeSiCaCeMg (10)	10,0	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	0,0344	4996
5.	FeSiCaTiCeMg (5)	4,5	$6{,}93 \cdot 10^{-4}$	0,0208	3021
6.	FeSiCaAlTiMg (7)	7,3	$5{,}27 \cdot 10^{-4}$	0,0158	2295
7.	FeSiMg (6)	5,65	$4{,}36 \cdot 10^{-4}$	0,0131	1903
8.	FeSiMg (16)	16,0	$2{,}30 \cdot 10^{-3}$	0,0689	10. 007
9.	AlMg (5)	5,0	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	0,031	4502
10.	AlMg (14)	14,2	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	0,095	13. 797

Datele obținute reliefează dependența tensiunii de vapori a Mg atît de concentrația sa în prealiaj cît și de compoziția chimică a prealiajului.

Astfel, în cazul prealiajelor simple Fe-Si-Mg și Al-Mg, tensiunea de vapori a Mg crește exponențial cu concentrația pînă la valori de 20 — 25 % ale conținutului de Mg după care creșterea devine liniară (fig. 2).

Deşi energia de interacţiune a Mg cu Al este mai mare decît cea cu Si ($-\overline{\Delta H}_{Mg} = 36{,}36$ kj/mol, în cazul interacţiunii Mg-Si; $-\overline{\Delta H}_{Mg} = 50{,}01$ kj/mol, în cazul interacţiunii Mg-Al), se observă, în cazul analizat, că tensiunea de vapori a Mg în prealiajul Al-Mg este mai mare faţă de prealiajul Fe-Si-Mg. Acest lucru poate fi pus pe seama activităţii mai scăzute a Mg în prealiajul FeSiMg datorită temperaturii de topire mult mai ridicate a acestuia ($t_t > 1100°C$) faţă de prealiajul Al-Mg ($t_t < 600°C$).

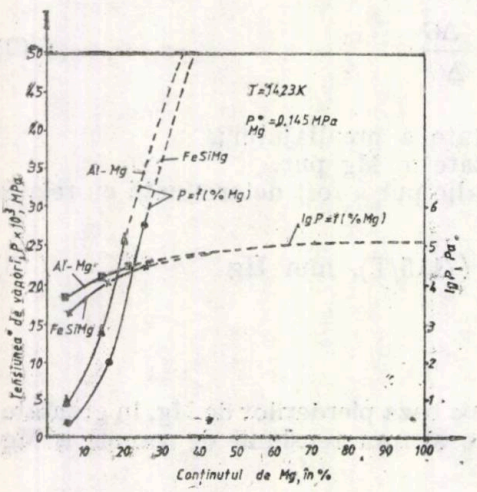


Fig. 2 — Dependenţă între concentraţia Mg în prealiaj şi tensiunea sa de vapori

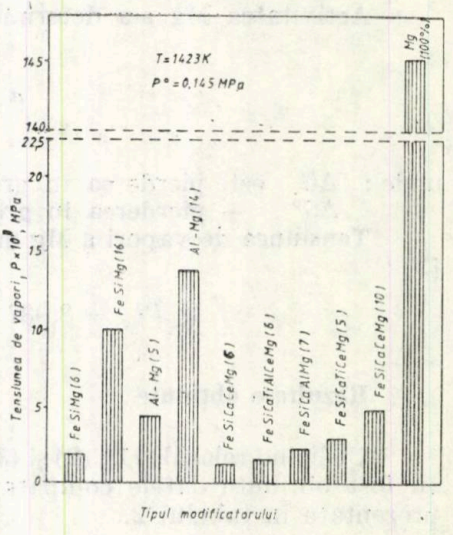


Fig. 3 — Influenţa compoziţiei prealiajelor asupra tensiunii de vapori a Mg

Această dependenţă se poate modifica în cazul introducerii prealiajelor în fontă datorită supraîncălzirii rapide şi creşterii activităţii Mg în aliajul cu Si, în stare lichidă. Pe de altă parte, la temperaturi ridicate Al, dizolvînd bine Mg, împiedică vaporizarea lui ceea ce conduce la micşorarea tensiunii de vapori.

Prin introducerea în compoziţia prealiajelor Fe-Si-Mg a unor elemente capabile să formeze combinaţii complexe cu Mg şi Si (Ca, Ba etc) sau să dizolve Mg (Al), se obţine o reducere substanţială a tensiunii de vapori a Mg (fig. 3).

Astfel, la acelaşi conţinut de Mg, prealiajul FeSiCaCeMg are o tensiune de vapori cu cca 27 % mai mică faţă de prealiajul simplu FeSiMg, iar prealiajul FeSiCaAlMg, cu conţinut ridicat de Al, are o tensiune de vapori cu cca 16 % mai redusă faţă de prealiajul FeSiMg cu conţinut egal de Mg.

Această influenţă poate fi explicată pe baza analizei compoziţiei fazice a prealiajului.

Astfel, pe baza analizei röentgenostructurale [3], s-a constatat existenţa unor asociaţii de tipul Ca-Si-Mg cu compoziţia: Ca-26,5%; Si —

— 39,1% ; Mg — 34,4 %, care pot fi identificate cu combinația $CaMg_2Si_2$ și a unor faze separate Mg-Si sub forma Mg_2Si (36,61 % Si ; 63.39 % Mg).

Aluminiul a fost identificat sub forma unor combinații silicioase cu Fe, de tipul $FeSi_2$ + Al.

Imagini asemănătoare ale compoziției fazice au fost obținute și în lucrarea [4].

Din datele prezentate se observă de asemenea că prezența Ti în prealiaje duce la creșterea tensiunii de vapori a Mg. Astfel, prealiajul FeSiCaTiCeMg cu un conținut de 8 % Ti are o tensiune de vapori de cca 2 ori mai mare față de prealiajul FeSiCaCeMg chiar dacă acesta din urmă are un conținut ceva mai mare de Mg.

Această influență a fost pusă pe seama interacțiunii Ti cu Si cu care poate forma compuși de tipul Ti_5Si_3, TiSi și $TiSi_2$, [5], mărind în acest fel instabilitatea combinației Mg_2Si. Această ipoteză este susținută de faptul că energia de interacțiune a Si cu Ti ($-\overline{\Delta H} = 197,0$ kj/mol este mult mai mare comparativ cu energia de interacțiune cu Mg ($-\overline{\Delta H} = 96,82$ kj/mol), în condițiile în care Mg nu interacționează practic cu Ti ($-\Delta H = 3,64$ kj/mol).

Sintetizînd influența elementelor din compoziția modificatorilor complecși analizați asupra tensiunii de vapori a Mg sub forma unei relații generalizate, se poate scrie :

$$A.\%\ Mg - B.\ \%\ Ca + C.\%\ Ti - D.\ \%\ Al - E.\ \%\ Si = P\ (Pa) \qquad (4)$$

unde : A, B, C, D, E sînt coeficienți de influență ai elementelor respective asupra tensiunii de vapori a Mg în prealiaj ;

% Mg, % Ca ... — conținutul elementelor în prealiaj ;

P — tensiunea de vapori a Mg în prealiaj, în Pa.

Particularizînd relația (4) pentru fiecare prealiaj, se obține :

$$6,4.A - 5,8.B + 4,0.C - 0,52.D - 51,2.E = 1569 \qquad (5)$$

$$5,6.A - 1,07.B + 0,0.C - 0,31.D - 45,9.E = 1394 \qquad (6)$$

$$10,0.A - 1,5.B + 0,0.C - 0,50.D - 48,0.E = 4996 \qquad (7)$$

$$4,5\ A - 5,5.B + 8,0.C - 0,80.D - 52,0.E = 3021 \qquad (8)$$

$$7.3.A - 2,05.B + 2,0.C - 13,65.D - 48,23.E = 2295 \qquad (9)$$

Prin rezolvarea sistemului s-au obținut următoarele valori ale coeficienților de influență :

$$A = 927,7\ ;\quad B = 688,5\ ;\quad C = 742,6\ ;\quad D = 102,5\ ;\quad E = 65,4,$$

pe baza cărora relația (4) devine :

$$P = 927,7\ \%\ Mg - 688,5\%\ Ca + 742,6\ \%\ Ti - 102,5 \cdot\ \%\ Al - 65,4\%\ Si,\ Pa \qquad (10)$$

Verificînd relaţia (10) pe modificatorii analizaţi precum şi pe alţi modificatori din clasele Nodulin şi Modiver, rezultă următoarele limite în care relaţia este valabilă :

$$Mg = 4 - 15\ \%$$

$$Ca = 0{,}5 - 6\%$$

$$Ti = 0 - 10\ \% \qquad \frac{Mg + Ti}{Si + Ca + Al} = 0{,}13 - 0{,}25 \qquad (11)$$

$$Al = 0 - 15\ \%$$

$$Si = 45 - 60\ \%$$

ceea ce acoperă aproape întreaga gamă a modificatorilor utilizaţi curent în practică.

Concluzii

Tensiunea de vapori a Mg în prealiajele pe bază de Si este influenţată în mod complex de prezenţa elementelor însoţitoare (Ca, Ti, Al, etc) în compoziţia prealiajelor.

Astfel deşi se cunoaşte faptul că prezenţa Ca în prealiajele Mg cu Si duce la creşterea tensiunii de vapori a Mg datorită formării combinaţiei CaSi mult mai stabile faţă de combinaţiile FeSi şi Mg_2Si, determinările repetate efectuate în lucrarea de faţă au reliefat faptul că în prealiajul FeSiCaCeMg tensiunea de vapori a Mg este mai redusă cu cca 27% decît în prealiajul FeSiMg cu acelaşi conţinut de Mg. Acest lucru a fost pus pe seama posibilităţii existenţei unor combinaţii mult mai complexe ale Ca cu Si care să înglobeze şi Mg, cum este de pildă combinaţia $CaMg_2Si_2$ identificată în lucrarea [3].

Prezenţa Al în prealiajele Mg cu Si duce la scăderea tensiunii de vapori a acestuia datorită stabilităţii mai mari a combinaţiilor Mg-Al faţă de cele de tipul Mg-Si, precum şi a faptului că la temperaturi ridicate Al dizolvă bine Mg (la un conţinut de Mg echivalent, prezenţa Al în proporţie de 14% în prealiajul FeSiCaMg a dus la scăderea tensiunii de vapori cu cca 16%).

Experimentările au evidenţiat creşterea însemnată a tensiunii de vapori a Mg în prealiajele pe bază de Si, în prezenţa Ti.

Aceasta a fost pusă pe seama creşterii instabilităţii combinaţiei Mg_2Si ca urmare a formării unor compuşi complecşi de tipul Ti_5Si_3, TiSi şi $TiSi_2$ puşi în evidenţă în lucrarea [5]

Corelaţia stabilită între copoziţia chimică a modificatorilor pe bază de Si ca element purtător şi tensiunea de vapori a Mg permite aprecierea acesteia din urmă pentru limitele de variaţie ale concentraţiei principalelor elemente, care acoperă aproape întreaga gamă a modificatorilor utilizaţi curent în practică.

Aceasta poate constitui un instrument important la îndemîna producătorilor de fonte modificate cu Mg pentru stabilirea corectă a tehnologiei de modificare și creșterea randamentului de asimilare a Mg în fontă.

BIBLIOGRAFIE

1. *Fl. Oprea, ș. a.*, Teoria proceselor metalurgice, E.D.P. București 1978
2. *N. A. Voronova*, Desulfurarea fontelor cu Mg, Moscova, Metallurghia, 1980.
3. *D. I. Saghinadze, ș. a.*, Cercetări asupra compozițiilor fazice ale prealiajelor cu Mg și a zgurei rezultate, Stali, nr. 11, 1986, p. 32—34.
4. *I. Ripoșan, L. Sofroni, L. Dinescu, M. Chișamera, ș.a.*, Realizări în producția de aliaje modificatoare și Fgv/C în România-Al 53-lea Congres mondial de turnătorie, Praga, 1986.
5. *S. Gâdea, ș. a.*, Aliaje neferoase, Ed. T. București, 1965

Reseharches on the Correlation between the Chemical Composition of Modyfing Alloys and the Vapour Pressure of Magnesium

The vapour pressure of magnesium in modyfing alloys with magnesium and silicon for cast irons is intricately influenced by the presence of additives in their structure.

As a result of the experiments using the loss in weight /load method, we obtained a correlation between the chemical composition of modyfing alloys and the vapour pressure of magnesium like:

$$P_{Mg} = 927{,}7\ (\%Mg) - 688{,}5\ (\%Ca) + 742{,}6\ (\%Ti) - 102{,}5\ (\%Al) - 65{,}4\ (\%Si)\ [Pa].$$

This correlation is valid for the $\frac{Mg + Ti}{Si + Ca - Al} = 0{,}13 \ldots 0{,}25$ ratio, corresponding to the main categories of modyfing alloys used to produce nodular and vermicular/compacted graphite cast irons (4 ... 15% Mg, 0,5 ... 6% Ca, 0.. ...10% Ti, 0 ... 15% Al, 45 ... 60% Si).

DIRIJAREA SOLIDIFICĂRII ALIAJELOR PRIN UTILIZAREA MATERIALELOR TERMOIZOLANTE

FL. ȘTEFĂNESCU, C. BRATU, L. SOFRONI, TEODORA SĂBĂU *

Lucrarea se referă la posibilități de dirijare a procesului de solidificare cu ajutorul materialelor termoizolante, în vederea reducerii consumului de aliaj lichid. Sînt prezentate, de asemenea, date experimentale referitoare la proprietățile termice ale unor materiale.

Generalități

Dirijarea procesului de solidificare, în scopul evitării formării golurilor de contracție în piesa turnată, se aplică în special la piesele cu pereți groși, turnate din aliaje cu contracție mare și urmărește deplasarea retasurii în maselotă, obținîndu-se astfel o compactitate ridicată a materialului piesei.

Pentru exprimarea criteriilor de apreciere a dirijării solidificării se folosește schema din figura 1.

Criteriul de solidificare dirijată, care permite compararea eficienței diferitelor măsuri care se iau pentru dirijarea solidificării, se poate exprima astfel :

$$K_{sd} = \varphi. \qquad (1)$$

în care, φ este unghiul de deschidere a canalului de alimentare (umplut cu aliaj lichid).

În calitate de criteriu al solidificării dirijate se pot utiliza și următoarele rapoarte :

$$K'_{sd} = \frac{\Delta x}{\Delta l} = \frac{\frac{\Delta x}{\Delta t}}{\frac{\Delta l}{\Delta t}} = \frac{w_x}{w_l}. \qquad (2)$$

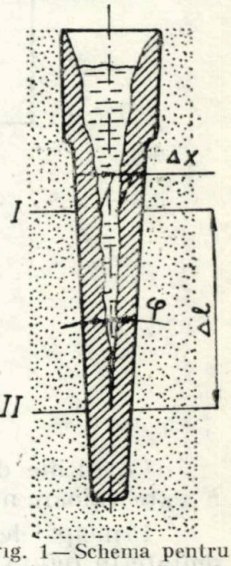


Fig. 1 — Schema pentru stabilirea criteriilor de apreciere a dirijării solidificării

în care : Δx este grosimea canalului nesolidificat dintr-o secțiune oarecare I ;

Δl — distanța pînă la secțiunea II, complet solidificată ;

Δt — diferența dintre timpii de solidificare completă a secțiunilor I și II ;

w_x, w_l — vitezele medii de înaintare a frontului de solidificare în secțiunea I și respectiv de-a lungul axei termice a piesei turnate.

* Asist. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Prof. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing., catedra Turnătorie-agregate.

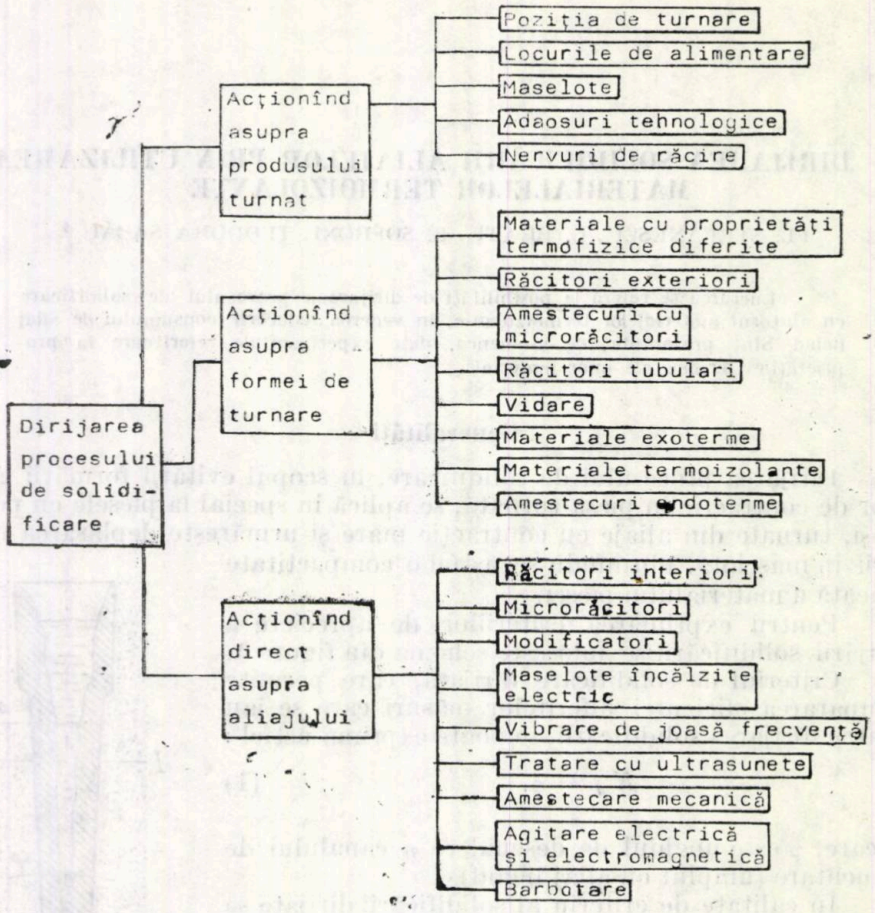


Fig 2 — Metode de dirijare a procesului de solidificare

Condițiile de alimentare cele mai favorabile se obțin atunci cînd K_{sd} are valoare maximă ($K_{sd\,max} = 180°$).

Principalele mijloace de dirijare a procesului de solidificare sînt prezentate în figura 2.

Izolarea termică a maselotelor

În mod obișnuit maselotele au o masă reprezentînd 40...100% din masa pieselor turnate, cu toate că aliajul lichid necesar compensării contracției este de numai cîteva procente din masa aliajului turnat.

În figura 3, a este prezentat bilanțul masic de aliaj al unei maselote pe durata solidificării. Rezultă că, pînă la completa solidificare a piesei turnate, numai partea 1—2 din aliajul maselotei servește pentru alimen-

tarea piesei turnate. Porțiunea 2—3 (în stare lichidă) asigură funcționarea maselotei, iar cea mai mare parte (3—4) se solidifică înaintea solidificării piesei turnate.

Prin izolarea termică a maselotei (fig. 3, b) necesarul de aliaj lichid pentru asigurarea unei solidificări dirijate se reduce foarte mult.

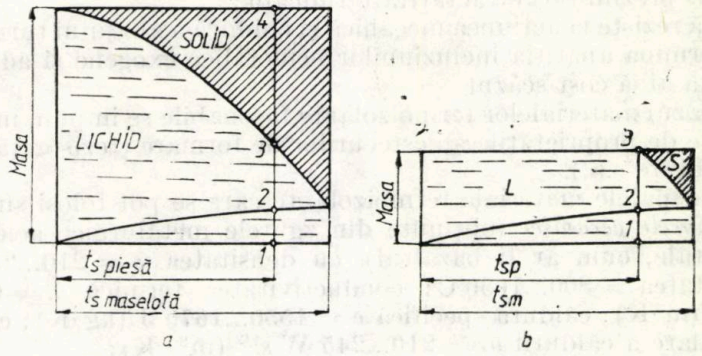


Fig. 3 — Bilanțul de aliaj : a — pentru o maselotă neizolată termic ; b — pentru o maselotă izolată termic

Folosirea materialelor termoizolante este eficientă în mod special în cazul pieselor cu grosimi mari de perete (cu durată mare de solidificare) și în cazul aliajelor cu temperatură ridicată de turnare, la care pierderile

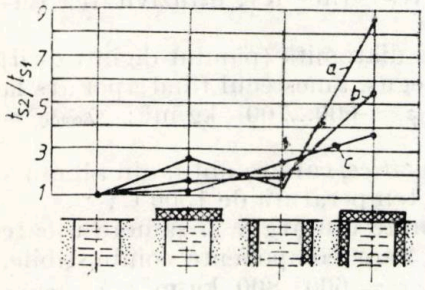


Fig. 4 — Durata de solidificare pentru diferite moduri de izolare termică a maselotelor (Ø 100 × 100 mm) : t_{s1} — timpul de solidificare a maselotei neizolate termic ; t_{s2} — timpul de solidificare a maselotelor izolate termic ; a — oțel ; b — cupru ; c — aluminiu

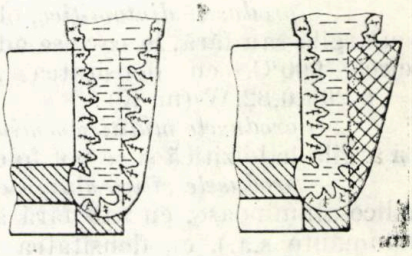


Fig. 5 — Echivalența dintre adaosul tehnologic și stratul de amestec termoizolant

de căldură prin radiație au o pondere însemnată. Influența modului de izolare termică a maselotei asupra timpului de solidificare este prezentată în figura 4.

Materiale termoizolante

Materialele termoizolante utilizate pentru micșorarea pierderilor de căldură prin maselote trebuie să îndeplinească, în mod special, următoarele condiții :

— să aibă o conductivitate termică scăzută și o capacitate mică de acumulare a căldurii ;

— să prezinte o refractaritate ridicată ;

— să reziste la acțiunea mecanică și chimică a aliajului turnat (pentru a nu determina apariția incluziunilor nemetalice exogene și aderențelor) ;

— să aibă cost scăzut.

În cazul materialelor termoizolante fasonabile se impun, în plus, condiții legate de proprietățile amestecurilor de formare (rezistență la rupere, permeabilitate ș.a.).

Principalele materiale termoizolante care se pot folosi sînt :

— *fibrele ceramice* (obținute din zgurele metalurgice acide sau din roci naturale, cum ar fi bazaltul), cu densitatea $\rho = 210...230$ kg/m^3 ; refractaritatea = 800...1650°C ; conductivitatea termică $\lambda = 0{,}12...$ ...0,16 W/(m·K) ; căldura specifică $c = 1550...1670$ J/(kg·K) ; coeficientul de acumulare a căldurii $b_f = 210...245$ W $s^{1/2}$/(m^2 · K) ;

— *vermiculitul expandat* [40...45% SiO_2 ; 7...9 % (FeO + Fe_2O_3) ; 15...18% Al_2O_3 ; 16...18% MgO ; 5...6% CaO ; 5...6% TiO_2], cu $\rho = 200$ kg/m^3 ; refractaritatea = 1250°C ;

— *perlitul expandat* (74...76% SiO_2 ; 15...20% Al_2O_3 ; 1...2% Fe_2O_3 ; 0,1...0,3% MgO ; 1,2...2,5% CaO), obținut prin măcinarea unor tufuri vulcanice — procesul de expandare avînd loc la temperaturi de 1100... ...1150°C — și prezentînd următoarele proprietăți termofizice : $\rho = 230..$ ..250 kg/m^3 ; refractaritatea = 1150°C ; $\lambda = 0{,}19...0{,}20$ W/(m·K) ; $c =$ = 1505...1588 J/(kg·K) ; $b_f = 265...293$ Ws$^{1/2}$/(m^2 · K) ; difuzivitatea termică $a = (5...5{,}8) \cdot 10^{-7}$ m^2/s ;

— *produsele diatomitice*, obținute din diatomită (pămînt de infuzorii) cu argilă sau fără, la care se adaugă rumeguș, amestecul fiind apoi ars la circa 900°C, cu densitatea aparentă $\rho = 600...700$ kg/m^3 ; $\lambda_{800°C} =$ = 0,29...0,32 W/(m·K) ;

— *produsele mulitice semiușoare haloizitice*, care se obțin din alumină și argilă haloizitică și se pot folosi pînă la temperatura de 1500°C ;

— *produsele silico-aluminoase*, (obținute din argile și șamote ușoare silico-aluminoase, cu sau fără adăugarea unor componente combustibile, spumante ș.a.), cu densitatea aparentă $\rho = 600...800$ kg/m^3 ; $\lambda_{1000°C} =$ = 0,32 W/(m·K).

Principii de proiectare a maselotelor izolate termic

Pentru a realiza dirijarea solidificării maselota trebuie să aibă o durată de solidificare mai mare decît cea a piesei turnate și să conțină suficient aliaj pentru umplerea golurilor de contracție.

Calculul duratei de solidificare a aliajului se poate face cu ajutorul relației :

$$t = \left(\frac{R}{K}\right)^2 \mu_f \cdot \mu_s \cdot \mu_i \cdot \mu_{\Delta T}. \qquad (3)$$

în care : R este grosimea echivalentă ;
K — coeficientul de solidificare ;
μ_f, μ_s, μ_i, $\mu_{\Delta T}$ — coeficienți care depind de configurația formei, gradul de supraîncălzire a aliajului, mărimea interstițiului aliaj-formă și respectiv intervalul de solidificare.

Dacă piesa și maselota se toarnă din același aliaj, μ_s, $\mu_{\Delta T} = 1$, iar dacă amestecul de formare este pe bază de nisip cuarțos, $\mu_i \approx 1$.

Astfel, prima condiție (la limită) impusă maselotei se poate exprima astfel :

$$\left(\frac{R_m}{K_m}\right)^2 \mu_{fm} = \left(\frac{R_p}{K_p}\right)^2 \mu_{fp}, \tag{4}$$

în care, indicii m și p se referă la maselotă și respectiv la piesa turnată.

Volumul aliajului din maselotă descrește în timpul solidificării și de aceea, ecuația (4) trebuie exprimată în modul următor :

$$\left(\frac{V_{mr}/A_m}{K_m}\right)^2 \mu_{fm} = \left(\frac{V_p/A_p}{K_p}\right)^2 \mu_{fp} \tag{5}$$

sau

$$\frac{V_{mr}}{A_m} = \frac{V_p}{A_p}\frac{K_m}{K_p}\varphi_f, \tag{6}$$

în care : V_{mr} este volumul redus al maselotei ;
V_p — volumul piesei ;
A_m, A_p — suprafețele de transfer termic ale maselotei și respectiv piesei ;
φ_f — factor de formă.

Pe de altă parte, trebuie îndeplinită și condiția :

$$V_{mr} = V_m - \beta(V_m + V_p), \tag{7}$$

în care, β este procentul de aliaj lichid necesar pentru alimentare.

Utilizînd ecuația (7), ecuația (6) devine :

$$(1 - \beta)\frac{V_m}{V_p} = \frac{A_m}{A_p} \cdot \frac{b_m}{b_p}\varphi_f + \beta, \tag{8}$$

în care, b_m/b_p este raportul între coeficienții de acumulare a căldurii pentru materialul formei din dreptul maselotei și cel din zona piesei ($b_m/b_p \approx K_m/K_p$).

În cazul în care se folosesc materiale diferite pentru partea superioară și laterală a maselotei, ecuația (8) devine :

$$(1 - \beta)\frac{V_m}{V_p} = \frac{A_{m\,sup} \cdot b_{m\,sup} + A_{m\,lat} \cdot b_{m\,lat}}{A_p \cdot b_p}\varphi_f + \beta. \tag{9}$$

Dimensionarea maselotelor se face utilizînd ecuațiile (8) sau (9). Astfel, de exemplu, în cazul unei maselote cilindrice, se exprimă volumul și suprafața de schimb de căldură în funcție de diametrul D și înălțimea H. Luînd pentru raportul H/D o valoare cuprinsă în intervalul 1...1,5, rezultă un sistem de două ecuații cu două necunoscute, prin rezolvarea căruia se obțin dimensiunile D și H ale maselotei.

Coeficientul de scoatere

Coeficientul de utilizare a aliajului din maselotă η se poate defini ca fiind procentul pe care îl reprezintă volumul golului de contracție din volumul maselotei. Deoarece nu există nici o metodă teoretică pentru un calcul exact al configurației golului de contracție, volumul acestuia se poate determina cu aproximație folosind următoarea ecuație :

$$V_g = \frac{1}{24}\,\pi D^2 H_g. \tag{10}$$

în care : D este diametrul maselotei ;

H_g — înălțimea (adîncimea) golului de contracție.

Considerînd că înălțimea H a unei maselote convenționale este egală cu diametrul D și că adîncimea de pătrundere a golului de contracție în maselotă este 0,8 H (restul de 0,2 H reprezentînd o grosime de siguranță), coeficientul η se poate determina astfel :

$$\eta = \frac{V_g}{V_m} = \frac{\frac{1}{24}\,\pi D^2 \cdot 0{,}8\ D}{\frac{1}{4}\,\pi D^3} = 13{,}3\%. \tag{10}$$

În cazul izolării termice perfecte a maselotei, golul de contracție va avea o formă cilindrică, și, pentru $H/D = 1$; $H_g/H = 0{,}8$, coeficientul η va fi :

$$\eta = \frac{\frac{1}{4}\,\pi D^2 \cdot 0{,}8\ D}{\frac{1}{4}\,\pi\ D^3} = 80\%. \tag{11}$$

Luînd volumul golului de contracție V_g egal cu $\beta\ (V_m + V_p)$ se obține :

$$\eta = \frac{\beta(V_m + V_p)}{V_m} \tag{12}$$

sau :

$$\frac{V_m}{V_p} = \frac{\beta}{\eta - \beta}. \tag{13}$$

Coeficientul de scoatere se poate determina cu expresia :

$$s = \frac{V_p}{(1 - \eta)\, V_m + V_p} = \frac{\eta - \beta}{\eta(1 - \beta)}. \qquad (14)$$

Prin izolarea termică ideală a maselotei, în cazul aliajelor cu $\beta = 2{,}5 \ldots 3{,}5\%$, se obțin creșteri ale coeficientului de scoatere, Δs, cu circa 16 . . . 22,5%.

Utilizarea materialelor termoizolante fasonabile pentru reducerea adaosurilor tehnologice

Folosirea adaosurilor tehnologice pentru dirijarea solidificării, pe lîngă consumurile sporite de aliaj și energie pe care le presupune, prezintă în plus o deficiență de fond, deoarece aliajul în exces, care produce o variație convenabilă a vitezei de solidificare, se contractă ca și materialul piesei turnate și necesită în consecință o altă cantitate de aliaj lichid care să-i compenseze golul de contracție, rezultînd deci o supradimensionare a maselotelor.

Prin utilizarea unor materiale termoizolante fasonabile (care vin în contact cu piesa turnată) se poate obține o dirijare a solidificării în condițiile reducerii (sau chiar eliminării) adaosurilor tehnologice. În figura 5 se prezintă posibilitatea înlocuirii adaosului tehnologic cu un strat de grosime variabilă realizat din amestec termoizolant, care are același efect de dirijare a solidificării.

Pentru stabilirea echivalenței dintre adaosul tehnologic și stratul de material termoizolant se iau în considerare două piese de tip placă semilimitată cu grosimile Y și X ($Y < X$). Forma se realizează, în cazul primei piese, dintr-un strat de material termoizolant, restul fiind amestec de formare obișnuit, folosit și pentru obținerea formei în cazul piesei de grosime X.

Condiția care se pune este ca durata de solidificare t, a celor două piese să fie aceeași. Se consideră că întreaga cantitate de căldură cedată de aliaj este înglobată în formă la sfîrșitul perioadei de solidificare.

Căldura Q_1, acumulată în formă în cazul piesei de grosime X, pentru o suprafață $2F$ de schimb de căldură, va fi :

$$Q_1 = \rho_a Q_{ef} XF = 2 \sqrt{\frac{2n}{n+1}}\, F b_{f1} \theta_c \sqrt{t_s}, \qquad (15)$$

în care : ρ_a este densitatea aliajului ; Q_{ef} — căldura efectivă de cristalizare n — gradul parabolei care aproximează configurația cîmpului de temperatură ; b_{f1} — coeficientul de acumulare a căldurii al amestecului de formare obișnuit ; $\theta_c = T_c - T_0$, T_c fiind temperatura de contact aliaj-formă și T_0 temperatura mediului ambiant.

Căldura Q_2, acumulată în forma obținută din două tipuri de amestecuri va fi dată de expresiile :

$$Q_2 = \rho_a Q_{ef} Y F \approx \frac{2}{n+1} \rho_{f2} c_{f2} (\theta_c - \theta_\delta) F\delta + \\ + 2\rho_{f2} c_{f2} F\delta\theta_\delta + 2\sqrt{\frac{2n}{n+1}} F b_{f1} \theta_\delta \sqrt{t'_s}, \quad (16)$$

în care : ρ_{f2}, c_{f2} sînt densitatea și căldura specifică a amestecului termoizolant ;

$\theta_\delta = T_\delta - T_0$, T_δ fiind temperatura la interfața dintre cele două tipuri de amestecuri ;

δ — grosimea stratului de amestec termoizolant ;

$t'_s = t_s - t''_s$, t''_s fiind timpul în care căldura ajunge la distanța δ de interfața aliaj-formă.

Mărimile θ_δ și t''_s se pot determina cu ecuațiile :

$$\theta_\delta = \theta_c(1 - \delta/\sqrt{2n(n+1)\, a_{f2}\, t_s)^n}; \quad (17)$$

$$t''_s = \delta^2/[2n(n+1)\, a_{f2}], \quad (18)$$

în care, a_{f2} este difuzivitatea termică a amestecului termoizolant.

Înlocuind expresia :

$$t_s = \frac{\rho_a^2 \theta_{ef}^2 X^2 (n+1)}{8n b_{f1}^2 \theta_c^2}, \quad (19)$$

obținută din ecuația (15) în ecuația (16),în care s-au introdus expresiile (17) și (18), rezultă corelația $Y = f(\delta)$, care se poate folosi pentru echivalarea grosimii adaosului tehnologic cu grosimea stratului de amestec termoizolant.

Rezultate experimentale

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea unor compoziții de materiale termoizolante fasonabile (tab. 1) și testarea lor din punctul de vedere al capacității de izolare termică.

Din amestec de formare obișnuit A_0 (85% nisip cuarțos, 15% argilă și 6% apă) și din materialele prezentate în tabelul 1 s-au confecționat probe de formă paralelipipedică, avînd grosimea de 50 mm. Menținînd una dintre suprafețe la temperatura constantă de 1100°C (prin montarea probelor în locul ușii de acces în incinta unui cuptor cu bare de silită) s-a determinat variația în timp a temperaturii la distanța de 50 mm de suprafața încălzită (determinările s-au făcut pe probe uscate în prealabil).

Datele experimentale obținute sînt trecute în tabelul 2.

Pe baza determinării timpului de solidificare a unor probe cu dimensiunile O 100 × 200 mm, turnate din aluminiu, în forme realizate din

Tabelul 1

Amestecuri de formare termoizolante

Compoziția în % \ Amestecul	A_1	A_2	A_3	A_4	A
Nisip cuarțos	30	50	—	40	—
Diatomită	30	—	80	40	60
Perlit expandat	30	50	—	—	—
Șamotă granulară	30	—	—	—	—
Argilă	10	—	—	—	—
Bentonită	—	—	20	20	40
Silicat de sodiu (peste 100%)	25	40	30	30	10
Apă (peste 100%)	20	10	7	—	25

Tabelul 2

Variația în timp a temperaturii

Amestecul	Temperatura, în °C					
	300 s	600 s	900 s	1200 s	1500 s	1800 s
A_0	85	160	195	200	215	225
A_1	50	85	100	110	118	125
A_2	40	70	85	94	104	110
A_3	36	50	73	75	80	85
A_4	45	76	98	98	100	120
A_5	35	45	65	70	78	82

amestecurile $A_0 \ldots A_5$, s-a calculat coeficientul de acumulare a căldurii A rezultat că materialele termoizolante analizate au un coeficient de acumulare a căldurii cu 40 . . . 50% mai mic decît cel al amestecului de formare obișnuit (A_0).

Concluzii

Utilizarea materialelor termoizolante pentru dirijarea procesului de solidificare prezintă următoarele avantaje :

— obținerea unor aliaje turnate cu compactitate ridicată, în condițiile reducerii consumurilor de aliaj lichid și de energie și micșorării manoperei de prelucrare (îndepărtare) a adaosurilor tehnologice ;

— îmbunătățirea calității pieselor turnate și reducerea costului acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. *Fl. Ștefănescu*, Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare a aliajelor turnate în piese, Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1989.
2. *Fl. Ștefănescu, L. Sofroni, C. Bratu*, Dirijarea solidificării aliajelor la obținerea pieselor turnate de performanță, Metalurgia, nr. 2, 1988.

3. *N. Deică*, Utilizarea raţională a produselor refractare, Bucureşti, Editura Tehnică, 1982.
4. *G. A. Anisovici*, Zatverdevanie otlivok. Minsk, Nauka i Tehnika, 1979.
5. *Fl. Ştefănescu, C. Bratu, L. Sofroni, Fl. Badea*, Cercetări privind dirijarea solidificării aliajelor turnate şi reducerea consumului de aliaj lichid pentru maselote prin folosirea materialelor termoizolante, Metalurgia, nr. 3, 1987.

The Control of Cast Alloys Solidification by Using Thermoisolating Materials

The paper includes posibilitiesf of solidification control using thermoisolating materials, in order to reduce liquid alloy consumption. Also, experimental data refer to thermic properties of some materials are presented.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND MECANISMUL ȘI CINETICA INTERACȚIUNII TITANULUI CU CLORURILE SALE ÎNTR-UN AMESTEC DE CLORURI DE SODIU ȘI BARIU

M. IENCIU, M. BUZATU, RODICA BUZATU*

În lucrare sînt prezentate cercetări experimentale privind desfășurarea reacției 2 $TiCl_3$ + Ti→→ 3 $TiCl_2$ într-o topitură de cloruri de sodiu și bariu. Studiile au fost conduse în două direcții : — influența duratei și a temperaturii asupra desfășurării procesului ; — influența concentrației inițiale de $TiCl_3$ asupra raportului concentrațiilor la echilibru ($C = N^3_{TiCl_2}/N^2_{TiCl_3}$).

Generalități

Asupra proceselor electrolitice care au loc la obținerea și rafinarea electrolitică a titanului, o importanță deosebită o are echilibrul între titanul metalic și clorurile de titan topite, un rol determinant avînd echilibrul reacției :

$$2TiCl_{3(l)} + Ti_{(s)} \rightleftharpoons 3\ TiCl_{2(l)} \qquad (1)$$

O serie pe cercetători [1 — 3] au studiat echilibrul $TiCl_2$, $TiCl_3$ și Ti în funcție de timp, într-un interval de 625 ore, la diverse concentrații de cloruri de titan, precum și influența raportului de clorură de stronțiu și potasiu asupra acestui echilibru.

Totuși în literatura de specialitate nu există date cu privire la mecanismul și cinetica acestui proces și nici un fel de informație privind comportarea acestei reacții într-un amestec de clorură de sodiu și bariu. Considerîndu-se importanța practică și teoretică a acestui echilibru în metalurgia titanului, această lucrare contribuie la completarea datelor existente.

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Ing., catedra Metalurgia metalelor neferoase

2. Influența duratei și a temperaturii asupra desfășurării reacției

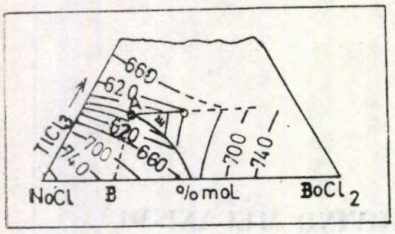


Fig. 1 — Diagrama de echilibru $NaCl - BaCl_2 - TiCl_3$

Cercetările experimentale privind termodinamica, mecanismul și cinetica reacției (1) s-au efectuat pe topituri din sistemul $NaCl - BaCl_2 - TiCl_3$ (traseul A—B din diagrama de echilibru $NaCl - BaCl_2 - TiCl_3$, fig. 1), a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 1.

Topiturile au fost pregătite într-o instalație, a cărei schemă de principiu este prezentată în figura 2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Compoziția chimică, % mol			$n = \frac{NaCl}{BaCl_4}$ (raport molar)	Observații
	$NaCl$	$BaCl_2$	$TiCl_3$		
1	65,00	14,20	20,80	4,58	T = 540°C (compoziție eutectică)
2	72,49	15,38	12,13	4,58	—
3	74,22	16,22	9,56	4,58	—
4	75,57	16,51	7,92	4,58	—
5	77,37	16,91	5,72	4,58	—
6	78,90	17,27	3,83	4,58	—

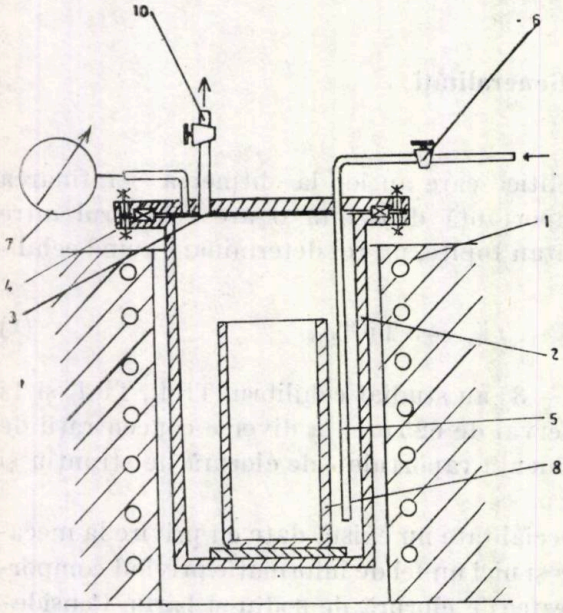


Fig. 2 — Instalație pentru pregătirea topiturilor $NaCl - BaCl_2 - TiCl_3$: 1 — cuptor electric cu rezistență; 2 — retortă; 3 — capac; 4 — garnitură; 5 — conductă argon; 6 — robinet; 7 — manometru; 8 — creuzet; 9 — teacă pentru termocuplu; 10 — milivoltmetru; 11 — termocuplu

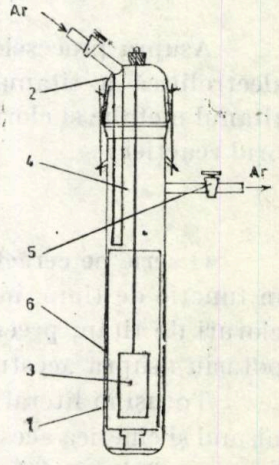


Fig. 3 — Instalație experimentală pentru studiul sistemului $NaCl - BaCl_2 - TiCl_3$: 1 — vas de cuarț; 2 — capac; 3 — plăcuță de titan; 4 — admisie argon; 5 — evacuare argon; 6 — creuzet

Aceasta este alcătuită dintr-un cuptor electric cu rezistență (1), o retortă din oțel inoxidabil (2) închisă ermetic cu capacul (3) prin intermediul garniturii din teflon (4). Capacul este prevăzut cu un ștuț (5) prevăzut cu un robinet (6), pentru introducerea argonului, topirea făcîndu-se sub presiunea de argon (~ 2.10 N/m^2), presiunea măsurîndu-se cu manometrul (7). Temperatura de lucru este aproximativ 700°C, aceasta variind foarte puțin, funcție de concentrația de $TiCl_3$ (vezi fig. 1).

Topiturile astfel obținute, din NaCl și $BaCl_2$ deshidratate și uscate și din $TiCl_3$ amorf, păstrată în atmosferă de argon, au fost menținute timp de 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 ore într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 3. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 2. Cu ajutorul acestor date s-a calculat raportul de concentrație la echilibru, C :

$$C = \frac{[N_{TiCl_3}]^3}{[N_{TiCl_2}]^2}, \qquad (2)$$

în care :
N_{TiCl_3} și N_{TiCl_2} sînt fracțiile molare ale $TiCl_3$ și $TiCl_2$.

Tabelul 2

Influența duratei și a temperaturii asupra desfășurării reacției: $2TiCl_3 + Ti \leftarrow 3TiCl_2$

Nr. crt.	Concentrația finală N_{TiCl_3}	Concentrația finală		Timpul, ore	Temp., K	$C = \frac{N^2_{TiCl_2}}{N^3_{TiCl_3}}$
		N_{TiCl_3}	N_{TiCl_2}			
1	0,0792	0,0633	0,0266	1	973	0,1323
2	„	0,0500	0,0325	2		
3	„	0,0396	0,0374	3		
4	„	0,3026	0,0399	4	973	0,1323
5	„	0;0284	0,0415	5		
6	„	0,0246	0,0431	6—8		
7	0,0792	0,0561	0,0294	1	1 013	0,1636
8	„	0,0392	0,0372	2		
9	„	0,0295	0,0436	3		
10	„	0,0255	0,0448	4		
111	„	0,0238	0,0452	5		
12	0,0792	0,0579	0,0276	0,5	1 093	0,2236
13	„	0,0411	0,0350	1		
14	„	0,0249	0,0442	2		
15	„	0,0224	0,0471	3		
16	„	0,0221	0,0478	4—6		

După cum se vede din figura 4, echilibrul se deplasează spre dreapta odată cu creșterea temperaturii, stabilindu-se după 6 ore la temperatura de 700°C, după 5 ore la temperatura de 740°C și după 3—4 ore la temperatura de 820°C, cu raportul de concentrație la echilibru de 0,1323, 0,1636 și respectiv 0,2236. Aceste date s-au obținut folosind o topitură cu 7,92% mol $TiCl_3$ și un raport $n = 4{,}58$, (n = NaCl/$BaCl_2$, raport molar) și o plăcuță de titan cu o suprafață de 2 cm^2.

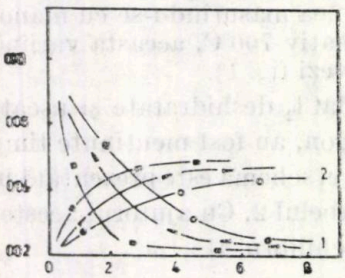


Fig. 4 — Influența duratei și a temperaturii asupra desfășurării reacției: $2\,TiCl_3 + Ti \rightarrow 3\,TiCl_2$

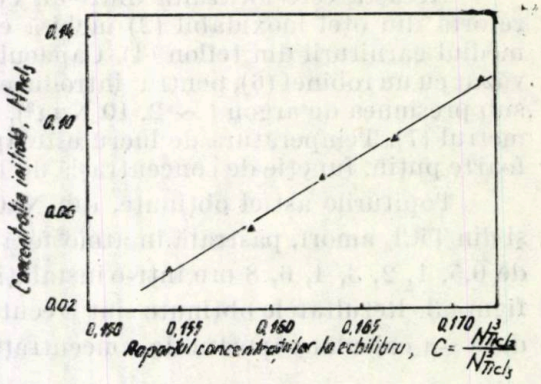


Fig. 5 — Influența concentrației inițiale de $TiCl_3$ asupra raportului concentrațiilor la echilibru $\left(C = \frac{N^3_{TiCl_2}}{N^2_{TiCl_3}}\right)$

3. Influența concentrației de $TiCl_3$ din topitură asupra raportului de concentrație la echilibru

Influența concentrației inițiale de $TiCl_3$, din topitură, asupra desfășurării reacției (2), s-a studiat cu ajutorul unor topituri cu 3,83, 5,72, 7,92, 9,56 și 12,13 % molare $TiCl_3$ și un raport $n = 4,58$, care au fost menținute timp de 6 ore la temperatura de 700°C, în prezența titanului metalic, astfel ca reacția (2), să ajungă la echilibru.

Tabelul 3

Influența concentrației inițiale de $TiCl_3$ asupra raportului concentrațiilor la echilibru

$$C = \frac{N^2_{TiCl_2}}{N^2_{TiCl_3}}$$

Nr. crt.	Durata, ore	Temp. K	Concentrația inițială, N_{TiCl_3}	Concentrația finală		n	C
				N_{TiCl_3}	N_{TiCl_2}		
1	5	1 013	0,0383	0,0106	0,0259	4,58	0,1546
2	„	„	0,0572	0,0182	0,0182	„	0,1592
3	„	„	0,0792	0,0238	0,0452	„	0,1636
4	„	„	0,0956	0,0314	0,0542	„	0,1648
5	„	„	0,1213	0,0385	0,0619	„	0,1716

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3 și figura 5. De remarcat că odată cu mărirea concentrației inițiale de $TiCl_3$, crește și raportul concentrațiilor la echilibru, C (calculat cu relația 2), aceasta explicîndu-se prin faptul că în topitură apar combinații complexe de tipul Me_3TiCl_6, care disociază cu formarea de ioni complecși de forma $TiCl_6^{3-}$, deci asupra stării de echilibru nu va influența numai concentrația ionilor Ti^{3+}, intervenind activitatea lor, aceasta definindu-se prin gradul de disociere termică a complecșilor.

4. Mecanismul interacţiunii titanului cu triclorura de titan în sistemul eterogen $Ti_{(l)} - TiCl_{(s)}$

Interacţiunea titanului cu triclorura de titan, conform reacţiei

$$2\,TiCl_{3(l)} + Ti_{(l)} \rightleftharpoons 3\,TiCl_{2(l)} \qquad (3)$$

va începe întotdeauna în locuri defecte ale suprafeţei, adică în centre active, care reprezintă, de fapt, punctele de deformare maximă ale reţelei cristaline. Se poate considera că procesul de interacţiune a titanului cu $TiCl_3$ cuprinde următoarele etape :

a) adsorbţia moleculelor de $TiCl_{3(l)}$ pe suprafaţa titanului solid ;

b) interacţiunea titanului cu moleculele de $TiCl_3$ adsorbite, cu formare de $TiCl_2$;

c) desorbţia moleculelor de $TiCl_2$ de pe suprafaţa titanului solid.

Schema procesului de interacţiune se poate prezenta în felul următor :

$$2\,TiCl_{3(l)} + Ti_{(s)} \rightleftharpoons Ti \,.\, 2\,TiCl_{3(ads)} \qquad (4)$$

$$Ti \cdot 2\,TiCl_{3(ads)} \rightleftharpoons 3\,TiCl_{2(ads)} \qquad (5)$$

$$3\,TiCl_{2(ads)} \rightleftharpoons 3\,TiCl_{2(l)} \qquad (6)$$

Prin urmare, cinetica procesului depinde de suprastructura chimică de diferenţa dintre tensiunea de disociere a $TiCl_3$ şi $TiCl_2$, de activitatea $TiCl_3$ şi de alţi factori.

5. Cinetica interacţiunii titanului cu triclorura de titan în sistemul eterogen $Ti_{(s)} - TiCl_{3(l)}$

Pentru stabilirea ecuaţiilor cinetice ale interacţiunii titanului cu $TiCl_3$, se fac următoarele notaţii :

v_a, v_b — vitezele celor două stadii ale procesului de interacţiune (reacţiile 4 şi 5) ;

v — viteza întregului proces ;

s — suprafaţa interfazică $Ti_{(s)} - TiCl_{3(l)}$;

θ — fracţia de suprafaţă, s ocupată din molecule de $TiCl_3$ adsorbite ;

c, b — concentraţia efectivă şi respectiv de echilibru a $TiCl_3$ din faza lichidă ;

a — concentraţia iniţială a $TiCl_3$.

În aceste condiţii se poate scrie :

$$v_a = k_1 s\theta - k_2 s\,(1 - \theta) \qquad (7)$$

unde : k_1 şi k_2 sînt constantele vitezelor de reacţie directă şi inversă pentru

$$v_b = k_3 s\,(1 - \theta)c - k_4 s\theta \qquad (8)$$

în care : k_3 şi k_4 sînt constantele vitezelor de reacţie directă şi inversă pentru al doilea stadiu.

La echilibru $c = b$, $v_b = 0$ și

$$\theta = \frac{c}{c + \frac{k_4}{k_3}}. \tag{9}$$

Dacă $v_a < v_b$, procesul este limitat de primul stadiu, prin urmare $v = v_a$. Substituind în relația (7) relația (9) și făcînd notația:

$$\frac{k_1}{k_2} = \Gamma \tag{10}$$

unde Γ reprezintă constanta de echilibru a procesului de adsorbție, se obține:

$$v = k\,s\,\frac{c - b}{c + \frac{b}{\Gamma}} \tag{11}$$

sau:

$$-\frac{dc}{dt} = k\,s\,\frac{c - b}{c + \frac{b}{\Gamma}} \tag{12}$$

Integrînd această relație, se obține: (13)

$$\left(b + \frac{b}{\Gamma}\right) \ln \frac{a - b}{c - b} + (a - c) = k\,s\,t \tag{11}$$

Ecuația stabilită se referă la etapa inițială a procesului cînd proba de titan solid nu este acoperită cu un strat omogen de $TiCl_2$ și ca urmare, viteza procesului este determinată de viteza reacției chimice. După apariția unui strat de $TiCl_2$, etapa cea mai lentă va fi desorbția și difuzia $TiCl_2$, care va determina viteza globală a procesului. În aceste condiții, viteza procesului este dată de relația:

$$v = \frac{k\,s}{b}(b - c) \tag{14}$$

urmînd același model de calcul, se obține:

$$b \ln \frac{c - b}{a - b} = k\,s\,t \tag{15}$$

Testînd ecuațiile (13) și (15), prin prelucrarea statistico-matematică a datelor experimentale (tab. 2), s-a dovedit că procesul este foarte bine descris, în întregime, de ecuația (13), adică procesul decurge în regim cinetic.

Pentru calculul constantelor vitezelor de reacție și a constantei de echilibru a procesului de adsorbție, relația (13) se scrie sub următoarea formă:

$$\frac{b + \frac{b}{\Gamma}}{k\,s} \cdot \frac{\ln \frac{a - b}{c - b}}{a - c} + \frac{1}{k\,s} = \frac{t}{a - c} \tag{16}$$

şi se fac următoarele schimbări de variabilă :

$$Y = \frac{t}{a - c} \tag{17}$$

$$X = \frac{\ln \frac{a - b}{c - b}}{a - c} \tag{18}$$

$$m = \frac{b + \frac{b}{\Gamma}}{k\, s} \tag{19}$$

$$n = \frac{1}{k\, s} \tag{20}$$

obţinîndu-se ecuaţia unei drepte :

$$Y = m\, X + n \tag{21}$$

Valorile calculate, din datele experimentale, pentru X şi Y, la cele trei temperaturi sînt trecute în tabelul 4.

Tabelul 4

Valorile calculate, din datele experimentale, ale variabilelor X şi Y la 700, 740 şi 820°C

Nr. crt.	700°C			740°			820°C		
	Timp, ore	X	Y	Timp. ore	X	Y	Timp ore,	X	Y
1	1	21,6474	62,8931	1	23,3555	43,2900	0,5	21,9181	23,4742
2	2	26,2084	68,4932	2	32,0053	50,0000	1	27,7985	26,2467
3	3	32,6259	75,7576	3	45,7568	60,6060	2	55,5283	36,8324
4	4	41,1244	85,8370	4	64,8781	74,4879	3	92,4080	52,8169
5	5	52,4613	98,2520	—	—	—	—	—	—

Din prelucrarea acestor date rezultă pentru constantele vitezelor de reacţie, k, constantele de echilibru ale procesului de adsorbţie, Γ şi coeficienţii de corelaţie ai datelor experimentale cu ecuaţia (13), valorile trecute în tabelul 5.

Tabelul 5

Valorile lui k, Γ şi r pentru reacţia: $2TiCl_3 + Ti \rightarrow 3TiCl_2$ la 700, 740 şi 820°C

Nr. crt.	t, °C	k $s^{-1} \cdot cm^{-2}$	Γ	r
1	700	0,0130	4,699	0,98
2	740	0,0193	4,699	0,98
3	820	0,0346	3,415	0,97

7. Concluzii

a. Studiul reacţiei $Ti + 2\,TiCl_3 \rightleftharpoons 3\,TiCl_2$ în topitură de cloruri de sodiu şi bariu, a dovedit că starea de echilibru se obţine după 4—6 ore de menţinere a titanului în topitură, la temperaturi de 7—800°C, scoaterea metalului din topitură neinfluenţînd sensibil echilibrul.

b. Creşterea temperaturii deplasează echilibrul spre dreapta şi măreşte viteza de reacţie, raportul de concentraţie la echilibru avînd valorile de 0,1323 şi 0,2336 la 700°C şi respectiv 820°C.

c. Creşterea concentraţiei iniţiale de $TiCl_3$ din topitură influenţează raportul concentraţiilor la echilibru, acesta crescînd odată cu creşterea cantităţii de $TiCl_3$ din topitură. Aceasta se explică prin faptul că activitatea ionilor Ti^{3+} nu creşte proporţional cu concentraţia (apar ioni complecşi de forma $TiCl_6^{3-}$).

d. Cu ajutorul mecanismului de reacţie propus s-au determinat ecuaţiile cinetice, dovedindu-se că procesul decurge în regim cinetic. Acest lucru este întărit şi de faptul că se obţin coeficienţi de corelaţie, r ai datelor experimentale cu ecuaţia propusă, mari, r avînd valori între 0,97 şi 0,98.

e. Constanta de echilibru a procesului de adsorbţie, scade cu temperatura (de la 4,699 la 700°C la 3,415 la 820°C), aceasta explicîndu-se prin faptul că $TiCl_3$ are o tensiune mare de vapori şi odată cu creşterea temperaturii, tensiunea interfazică $Ti_{(s)} - TiCl_{3(l)}$ scade.

BIBLIOGRAFIE

1. *W. C. Kreye, H. H. Kellog*, J. Electrochem., Soc., V. 104, nr. 8, 1957
2. *S. Mallgren, W. Opic*, Metals, 9, nr. 2, 1957
3. *I.V. Baimakov, M. V. Kameneţki, F. Cerni*, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 2, 1960
4. *V. D. Ponomarev, I. M. Putilin*,, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 3, 1960
5. *A. G., Vagramian*, Electroosajdenie Metalov, AN SSSR, 1950
6. *L. Oniciu*, Flectrochimie, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1978
7. *I.V. Baimakov, M. V. Kameneţki, V.V. Smirnov*, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 3, 1960
8. *E. Wener, M. E. Sibert*, Chem. Ind., nr. 5, 1955
9. *I. I. Ioffe, L. M. Pisman*, Cataliza eterogenă în ingineria chimică, (traducere din limba rusă,) Editura tehnică, 1967
10. *Fl. Oprea, D. Taloi, I. Constantin, R. Roman*, Teoria proceselor metalurgice, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1984
11. *J. Langmuir, J.* Amer. Chem. Soc., nr. 40, 1918
12. *C. D. Nenifescu*, Chimie generală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981
13. *I. G. Murgulescu, R. Vilcu*, Introducere în chimia fizică, vol. III, Editura Academiei R.S.R., 1982
13. *I. G. Murgulescu, E. Segal*, Introducere în chimia fizică, vol. II 1, Editura Academiei R.S.R., 1981
15. *M. Ienciu, M. Buzatu*, Cercetări Metalurgice, *44*, 1985
16. *B.G. Korşunov, V. V. Safonov, D. V. Drobot*,Diagrami plavcosti hloridnih sistem, Izdatelstvo, „Himia", Leningradscoe otdelenie, 1972
17. *O. Kubachevschi, C. B. Alcock*, Matallurgical Thermochemistry, Moscova, 1972
18. *M. Buzatu*, Teză de doctorat, Bucureşti, 1987.

Experimental Researches on the Mechanism and Cinetics of Interaction Ti with His Chlorides in Mixture of Sodium and Barium Chlorides

Experimental researches about the reaction:

$$2\,TiCl_3 + Ti \rightarrow 3\,TiCl_2$$

are presented. Studies are worked in molten salts of NaCl and $BaCl_2$, determining the influence of the duration and temperature on the process. The influence of initial concentration of $TiCl_2$ on the ratio equilibrium concentrations ($C = N^3_{TiCl_3}/N^2_{TiCl_2}$) is also studied.

ANALIZA TERMODINAMICĂ A SISTEMELOR COMPLEXE OȚEL TURNAT-FORMA DE TURNARE-ATMOSFERĂ GAZOASĂ DIN CAVITATEA FORMEI

TEODORA SĂBĂU*

În lucrare sînt prezentate analiza termodinamică în sistemele complexe oțel turnat — forma de turnare — atmosfera gazoasă din cavitatea formei precum și modelul termodinamic al interacțiunii propus de autor.

Analiza complexă, sistematică a principalilor factori ce intervin în procesele de interacțiune la interfața oțel turnat-forma de turnare (fig. 1) constituit suportul cercetărilor întreprinse, luînd în considerare rezultatele obținute pe plan național și mondial la care s-a asociat contribuția teoretică și practică proprie.

O concluzie importantă ce s-a desprins este aceea că, o contribuție decisivă în procesele de interacțiune o are caracterul atmosferei care se formează la interfață în timpul turnării, din punct de vedere al interacțiunii componentelor oxidante reducătoare, carburante-decarburante cu fierul și unele elemente de aliere în oțel, în special cu manganul.

Literatura de specialitate nu dispune pînă în prezent de o analiză termodinamică completă a interacțiunii aliaj turnat-forma de turnare-atmosfera gazoasă rezultantă, motiv pentru care și aspectele teoretice cu implicații practice deosebite privind mecanismul complex al formării aderențelor pe suprafața pieselor turnate, au rămas fie neelucidate, fie că au fost bazate pe ipoteze ce nu concordă cu rezultatele experimentale privind procesul respectiv.

Dintre dificultățile care au împiedicat caracterizarea din punct de vedere termodinamic a interacțiunii amintite, se pot cita următoarele:

— lipsa unor date termodinamice privind echilibrul gaz-topitură, din punct de vedere al transferului de oxigen, atît în ceea ce privește oxidarea fierului cît și a manganului;

— caracterul nestaționar al cîmpului de temperatură la interfața forma de turnare-aliaj turnat, ceea ce face dificilă caracterizarea din punct de vedere termodinamic a interacțiunii;

— imposibilitatea determinării compoziției exacte a atmosferei gazoase la interfața forma de turnare-aliaj turnat, pe de o parte datorită caracterului nestaționar al cîmpului de temperatură în formă și pe de altă parte modificarea compoziției gazoase a atmosferei cu temperatura.

* Șef lucrări dr. ing., catedra Turnătorie—agregate

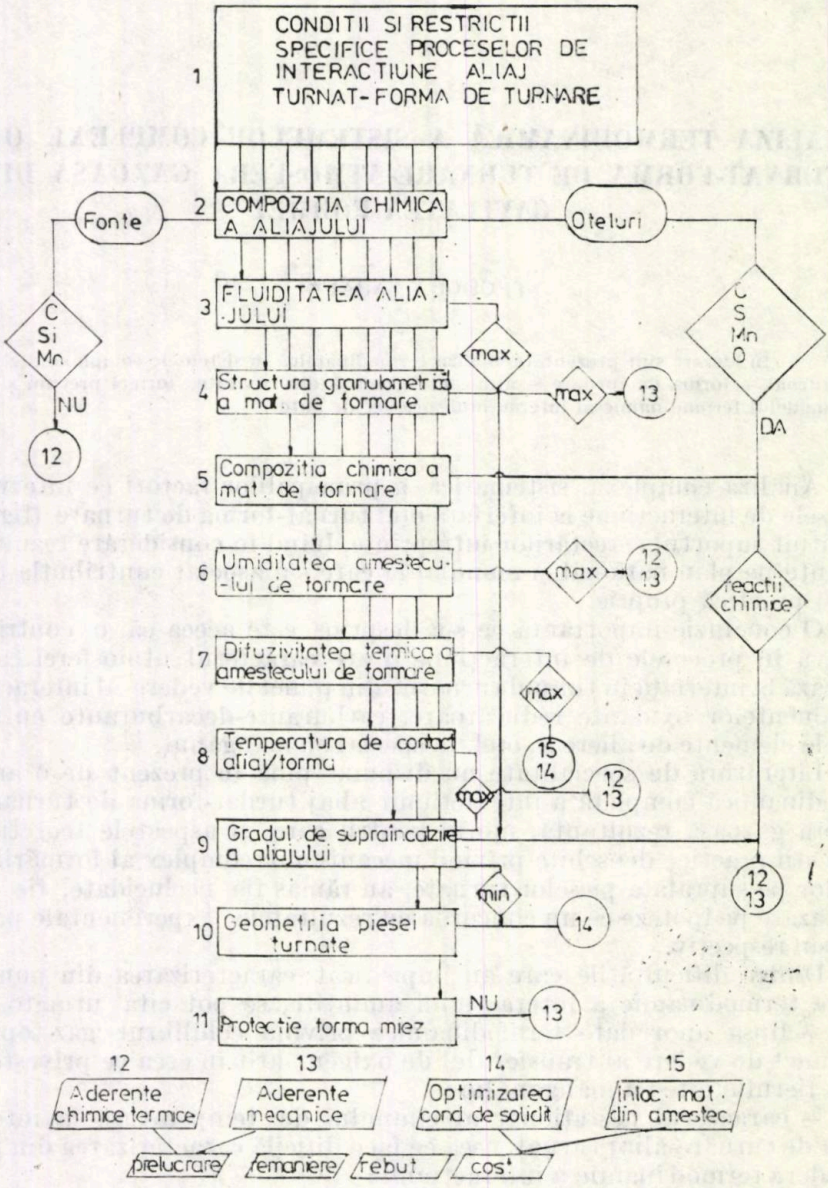


Fig. 1 — Schema de interacțiune a principalilor factori ce intervin în procesele de interfață

În privința dificultăților legate de lipsa datelor termodinamice, studiile și cercetările s-au bazat pe continuitatea cu temperatură a funcțiilor termodinamice care caracterizează interacțiunea fierului cu oxigenul (ΔF_T°, ΔS_T°, ΔH_T°, ΔG_T°) pentru diferite stări polimorfice ale fierului, precum și pentru fierul topit, ceea ce face posibilă extinderea concluziilor privind echilibrul interacțiunii oxigenului cu fierul solid, la interacțiunea cu topiturile pe bază de fier.

Studiul echilibrului termodinamic al sistemului $Fe-C-O_2-H_2$ s-a făcut pe baza considerării reacțiilor :

$$2\,Fe + 1/2\,O_2 = FeO \tag{1}$$

$$Fe + CO_2 = FeO + CO \tag{2}$$

$$Fe + H_2O = FeO + H_2 \tag{3}$$

pentru care, constantele de echilibru sînt :

$$k_{p_1} = \frac{a\,FeO}{a\,Fe} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \tag{4}$$

$$k_{p_2} = \frac{a\,FeO}{a\,Fe} \cdot \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \tag{5}$$

$$k_{p_3} = \frac{a\,FeO}{a\,Fe} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \tag{6}$$

Ținînd seama de faptul că, pentru substanțele pure, FeO și Fe luate ca stări standard, activitățile a_{FeO} și a_{Fe} sînt egale cu unitatea, se poate scrie :

$$k_{p_1} = \frac{1}{p_{O_2}} \tag{7}$$

$$k_{p_2} = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \tag{8}$$

$$k_{p_3} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \tag{9}$$

Valoarea potențialului de oxigen la echilibru

$$\pi_{O_2}^{ech} = -\,RT \ln \frac{1}{p_{O_2}} = RT \ln p_{O_2} \tag{10}$$

Pentru a exprima potențialul de oxigen prin intermediul raportului presiunilor parțiale ale CO/CO_2 și H_2/H_2O, se consideră reacțiile :

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 \tag{11}$$

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \tag{12}$$

pentru care constantele de echilibru sînt :

$$k_{p(12)} = \frac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \tag{13}$$

$$k_{p(13)} = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \tag{14}$$

și

$$p_{O_2} = \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) \cdot \frac{1}{k_{p_{12}}} \tag{15}$$

$$p_{O_2} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) \cdot \frac{1}{k_{p_{18}}} \tag{16}$$

astfel că, potențialul de oxigen la echilibru se poate scrie :

$$\pi^{ech}_{O_2} = 2\,RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} - RT \ln k_{p_4} \tag{17}$$

$$O^{ech}_2 = 2\,RT \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} - RT \ln k_{p_5} \tag{18}$$

Relațiile (11), (18), (19) permit calculul valorilor de echilibru ale potențialului de oxigen la formarea FeO, oferind posibilitatea evaluării caracterului atmosferei gazoase complexe ce ia naștere la interfața aliaj-forme de turnare, din punct de vedere al interacțiunii fierului cu oxigenul Astfel, dacă :

$$(\pi_{O_2})_{\substack{\text{atmosferă}\\ \text{gazoasă formă}}} > \pi^{ech}_{O_2} \tag{19}$$

sînt îndeplinite condițiile termodinamice de formare a oxidului iar dacă

$$(\pi_{O_2})_{\substack{\text{atmosferă}\\ \text{gazoasă formă}}} < \pi^{ech}_{O_2} \tag{20}$$

are loc reducerea acestuia.

În calculele efectuate, s-au luat în considerare oxidul feros FeO ținînd seama de domeniul de temperatură în care este posibilă apariția aderențelor pe suprafața pieselor turnate și de domeniul de temperatură și potențiale de oxigen în care sînt stabili diverși oxizi ai fierului.

Pentru stabilirea condițiilor de echilibru la formarea FeO, s-a utilizat nomograma Richardson și Jeffers ce cuprinde valorile potențialului de oxigen caracterizat prin raportul $\left(\frac{p^{CO}}{p^{CO_2}}\right)^{ech}$, $\left(\frac{p^{H_2}}{p^{H_2O}}\right)^{ech}$, și pO_2^{ech}, iar pentru a aprecia caracterul atmosferei gazoase din formă din punctul de vedere al interacțiunii fierului cu oxigenul, s-au comparat valorile reale ale p_{O_2} p^{CO}/p_{CO_2} și p^{H_2O}/p_{H_2O}, obținute în condiții concrete (experimental și pe model matematic al interacțiunii) cu valorile de echilibru ale funcțiilor respective.

Modelul termodinamic al interacțiunii cuprinde ca date inițiale :

— temperatura T la care se desfășoară interacțiunea ;

— compoziția atmosferei gazoase la interfață determinată experimental prin metoda indirectă și exprimată prin p'_{CO}, p'_{CO_2}, p'_{H_2}, p'_{O_2} iar rezultatul este compoziția reală a atmosferei gazoase la interfață exprimată prin presiunile parțiale ale componentelor fazei gazoase p_{CO}, p_{CO_2}, p_{H_2O}, p_{H_2} și activitatea carbonului, a_C.

Modelul termodinamic propus, alcătuit din șase ecuații cu șase necunoscute (fig. 2) rezolvat pe microcalculatorulM 18 D a permis evaluarea compoziției reale a fazei gazoase la o anumită temperatură, precum și evoluția acesteia cu temperatura.

în care :

$$\frac{x_2^2}{x_1^2 \cdot x_5} = k_1$$

$$\frac{x_2 \cdot x_3}{x_1 \cdot x_4} = k_2$$

$$\frac{x_1^2}{x_2 \cdot x_6} = k_3$$

$$\frac{x_1 + x_2}{x_3 + x_4} = a$$

$$\frac{x_1 + x_2}{x_2 + x_5 + 0{,}5x_4 + 0{,}5x_1} = b$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = c$$

- x_1 — presiunea parțială a oxidului de carbon, p_{CO} ;
- x_2 — presiunea parțială a bioxidului de carbon, p_{CO_2} ;
- x_3 — presiunea parțială a hidrogenului, p_{H_2} ;
- x_4 — presiunea parțială a vaporilor de apă, p_{H_2O} ;
- x_5 — presiunea parțială a oxigenului, p_{O_2} ;
- x_6 — activitatea carbonului, a_C
- a, b, c, — valori det. experimental
- $\log k_1 = \frac{29502}{T} - 9{,}069$
- $\log k_2 = \frac{1591}{T} - 1{,}47$
- $\log k_3 = 9{,}28 - \frac{9001}{T}$

Fig. 2 — Modelul matematic al interacțiunii

S-a stabilit astfel variația valorilor presiunilor parțiale ale componentelor fazei gazoase, considerînd procesul de interacțiune în care temperatura scade continuu, ca o sumă de procese izoterme, pe baza faptului că una din reacțiile care au loc este reacția gazului de apă.

Compararea valorilor obținute pe model pentru potențialul de oxigen, cu valorile potențialului la echilibru (fig. 3) a permis o concluzie și anume că, în procesele de interfață, atmosfera gazoasă are un caracter oxidant.

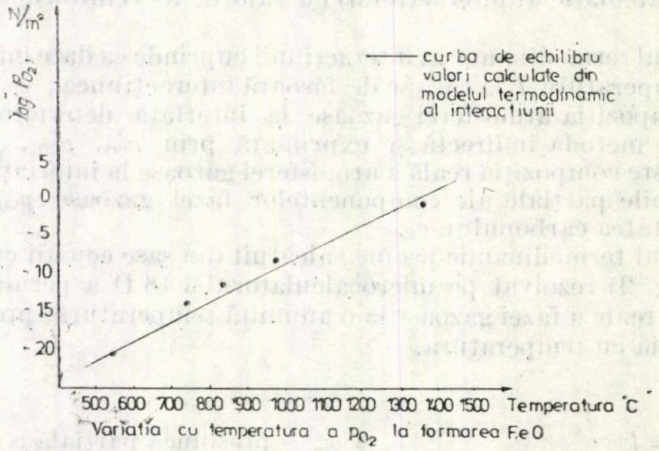


Fig. 3 — Variația valorilor potențialului de oxigen la echilibru și obținute pe modelul matematic.

Comparînd valorile potențialului de carbon $(\pi_C)^{model}$ (real) cu $(\pi_C)^{ech}$ se constată că există condiții de gazeificare a carbonului din faza condensată, deci este posibil un proces de decarburare.

BIBLIOGRAFIE

1. *C. Bratu, T. Săbău, F. Ștefănescu*, Modelarea proceselor de turnare, București, IPB, 1986
2. *I. Dragomir*, Teoria proceselor metalurgice, București, Editura didactică și pedagogică, 1984
3. *T. Săbău*, Contribuții la studiul proceselor fizico-chimice la interacțiunea metal-formă, Teză doctorat, IPB, 1989.

Thermodynamic Analysis of Complexe System Cast Steel Mould Gaseous Atmosphere from Mould Cavity

The paper refers to the mathematical model of interactions in complexe system cast steel — mould — gaseous atmosphere from mould cavity.

STUDII PRIVIND CINETICA PROCESELOR DE DEZOXIDARE

V. BRABIE, G. NEAGU*

În lucrare se examinează cinetica proceselor de dezoxidare luîndu-se în considerare influența diferitelor moduri de agitare a băii metalice.

Studiul termodinamic al reacțiilor de dezoxidare indică limitele pînă la care decurg aceste reacții, fără a putea trage concluzii asupra vitezei cu care ele se desfășoară [1]. Pentru practica industrială este însă de mare importanță cunoașterea factorilor cinetici, care pot face ca reacțiile de dezoxidare considerate să se poată desfășura în limite de timp admisibile din punct de vedere tehnologic.

După cum este cunoscut, conținutul de oxigen dizolvat în oțel se poate micșora prin reacții cu carbonul sau cu un element care este mai activ față de oxigen decît fierul. Procesul de dezoxidare depinde de entalpia liberă de formare a oxizilor și de conținutul de element dezoxidant dizolvat în oțel.

Dezoxidarea constă din următoarele subprocese:

— reducerea conținutului de oxigen dizolvat la maximum posibil prin adăugarea de elemente dezoxidante;

— eliminarea produselor de dezoxidare din oțelul lichid în vederea obținerii unei purități corespunzătoare a oțelului;

— dirijarea compoziției, formei, mărimii și distribuției incluziunilor nemetalice care rămîn în oțeluri.

Avînd în vedere aceste aspecte rezultă deci că procesul de dezoxidare cuprinde practic toate etapele care încep cu măsurile luate de micșorare a conținutului de oxigen din baie după afinare și sfîrșesc cu legarea oxigenului în timpul solidificării pieselor turnate.

Metodele practice de dezoxidare utilizate, dezoxidarea prin precipitare, dezoxidarea sub vid, dezoxidarea prin difuzie, trebuie să urmărească atît condițiile termodinamice ale oxigenului dizolvat, cît și soluțiile tehnice care ajută cinetica procesului de dezoxidare. Deoarece viteza procesului de dezoxidare este limitată de creșterea și de eliminarea produselor de dezoxidare din baia de oțel, acest transfer de masă se poate influența în cea mai mare măsură prin agitarea băii metalice, cu toate că și alți factori fizici, vîscozitatea, densitatea, temperatura, tensiunea interfazică oțel-incluziune-zgură, au rolul lor în acest proces.

* Șef lucrări dr. ing.; Asist. ing., catedra Turnătorie

Agitarea băii metalice. În baia metalică există întotdeauna curenți de convecție determinați de gradienții de temperatură și de concentrație. În practica industrială se urmărește însă o agitare mult mai pronunțată a băii față de agitarea convectivă și aceasta se poate obține prin : barbotarea cu gaze inerte, agitarea electromagnetică, agitare mecanică, tratare sub vid etc.

Fenomenul de agitare se poate caracteriza prin timpul de omogenizare sau gradul de omogenizare, definit ca timpul necesar pentru omogenizarea elementului dizolvat în baia metalică.

Pentru aprecierea timpului de omogenizare se poate utiliza relația :

$$\frac{C_{(t\text{-omog.})}}{C_\infty} = 1{,}00 \pm i,$$

în care : $C_{(t\text{-omog.})}$ este concentrația elementului în baie după agitare;
C_∞ — concentrația medie.

Valoarea lui i se poate alege în funcție de condițiile impuse procesului. De exemplu, dacă $i = 0{,}05$, înseamnă că după un timp $t = t_{\text{omog.}}$, în baia metalică nu vom întîlni diferențe relative de concentrație mai mari de 5%.

Abaterea de la concentrația medie se poate exprima prin relația :

$$G = \frac{C - C_i}{C_\infty - C_i}$$

în care : C_i — concentrația inițială ;
C_∞ — concentrația medie ;
C — concentrația reală măsurată.

Pentru o omogenizare completă a băii metalice gradul de omogenizare este $G = 1$. Pentru $G = 0{,}955$ se poate scrie pe baza teoriei statistice a omogenizării următoarea relație :

$$\frac{t_{\text{omog.}(G)}}{t_{\text{omog}}} = \frac{\log (1 - G)}{\log (1 - 0{,}995)}$$

Relația dintre timpul relativ de omogenizare și gradul de omogenizare se prezintă în figura 1. În practică această dependență este influențată de corelația dintre energia de agitare și distribuția ei în baie pentru diferite moduri de agitare.

Barbotarea cu gaze inerte. În timpul barbotării cu gaze inerte și a injecției de pulberi reactive în baia metalică din oala de turnare apar mai multe zone distincte, fig. 2.

Deoarece este foarte greu de analizat importanța fiecărei zone în procesul de dezoxidare, se are în vedere numai energia de agitare transmisă băii și distribuția ei în baie.

Prin barbotarea cu argon se induc curenți turbulenți în baia metalică. În figura 3 se prezintă rezultatele calculelor matematice efectuate pentru distribuția vitezei într-o oală de 6 tone. În timp ce energia de agitare este maximă la partea superioară a oalei, unde bulele de gaz expandează și ies din baia de oțel, vitezele sînt maxime în mijlocul băii metalice.

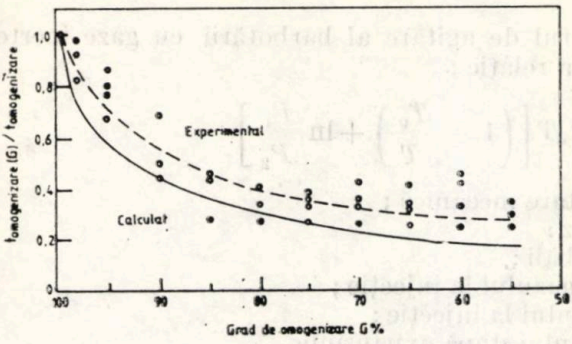


Fig. 1 — Dependența dintre timpul de omogenizare și gradul de omogenizare

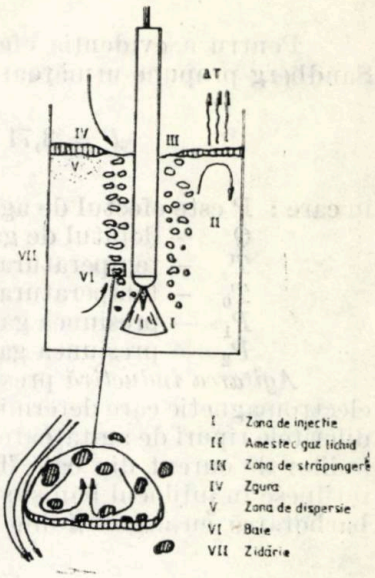


Fig. 2 — Zone probabile în oală în timpul injecției de pulberi reactive

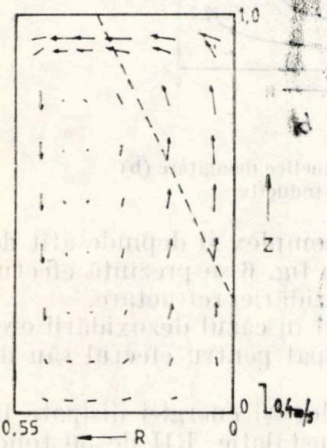


Fig. 3 — Distribuția vitezelor în timpul agitării pentru o oală de 6 t oțel barbotat cu argon

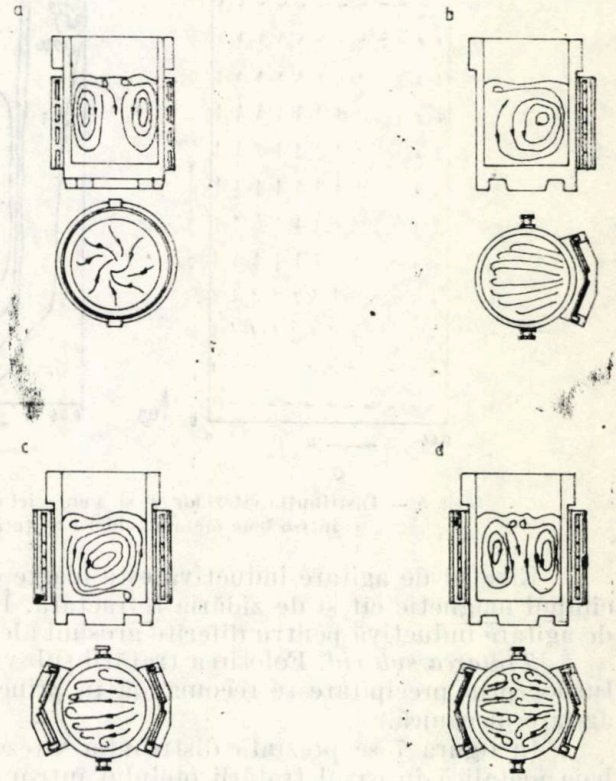


Fig. 4 — Tipuri diferite de agitatoare inductive și distribuția corespunzătoare de viteze: a) cilindric; b, c, d) drepte

Pentru a evidenția efectul de agitare al barbotării cu gaze inerte Sandberg propune următoarea relație :

$$P = 3{,}71\ QT\left[\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + \ln\frac{P_1}{P_2}\right]$$

în care : P este efectul de agitare mecanică ;
Q — debitul de gaz ;
T — temperatura băii ;
T_0 — temperatura gazului la injecție ;
P_1 — presiunea gazului la injecție ;
P_2 — presiunea gazului după expansiune.

Agitarea inductivă presupune că în baia metalică se induce un cîmp electromagnetic care determină curenți de convecție. În figura 4 se prezintă diferitele tipuri de agitatoare întîlnite în practică, iar în figura 5 distribuția liniilor de curent din baie. Trebuie remarcat faptul că vitezele maxime se întîlnesc în mijlocul băii și spre pereții oalei. De asemenea, comparativ cu barbotarea cu argon liniile de curent sînt distribuite mult mai uniform

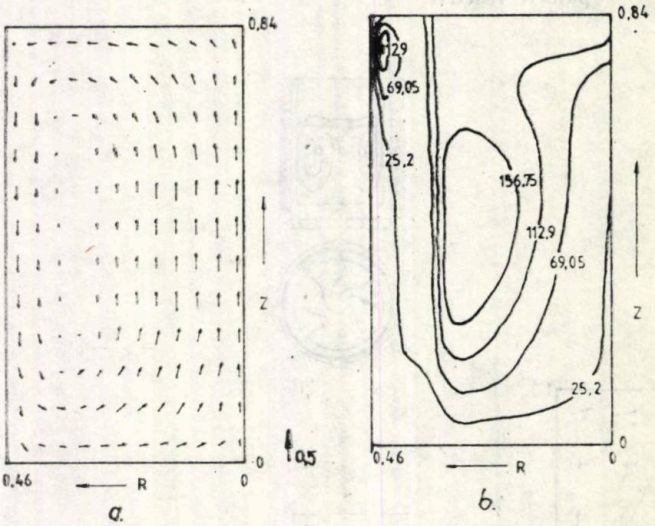


Fig. 5 — Distribuția vitezelor (a) și a energiei cinetice de agitare (b) într-o baie metalică de 4 t agitată inductiv

Efectul de agitare inductivă este foarte complex și depinde atît de cîmpul magnetic cît și de zidăria refractară. În fig. 6 se prezintă efectul de agitare inductivă pentru diferite grosimi ale zidăriei refractare.

Tratarea sub vid. Folosirea tratării sub vid în cazul dezoxidării oțelurilor prin precipitare se recomandă în principal pentru efectul său de agitare mecanică.

În figura 7 se prezintă distribuția vitezelor și energiei disipate în baia metalică în cazul tratării oțelului într-o instalație RH de 30 tone. Prezența în baia metalică a unor grade ridicate de turbulență creează condiții optime pentru creșterea, coalescența și eliminarea produselor de dezoxidare.

În figura 8 se prezintă o analiză comparativă a diferitelor metode de agitare din punctul de vedere al timpului de omogenizare în funcție de energia de agitare. Se poate constata că la un efect de agitare maxim în cazul agitării inductive ASEA-SKF, timpul de omogenizare este minim. Nakanishi a stabilit pentru timpul de omogenizare și efectul de agitare următoarea corelație :

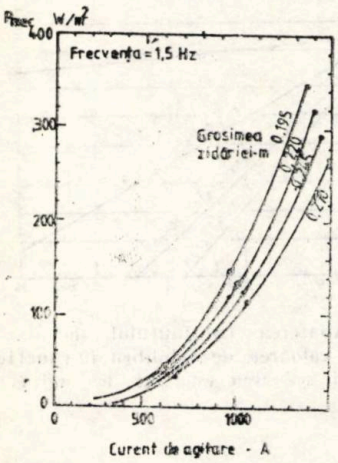


Fig. 6 — Efectul mecanic la agitarea inductivă în funcție de grosimea zidăriei refractare într-o oală de 30 t

$$\tau = 800\ \varepsilon^{-0,40}$$

în care : τ este timpul de omogenizare ;
ε — efectul de agitare.

Deoarece este cunoscut faptul că etapele de dizolvare și de distribuție a dezoxidantului sau de germinare și creștere a produselor de dezoxidare nu limitează viteza de dezoxidare este foarte probabil ca etapa de coalescență a particulelor mici în particule mari sau cea de eliminare a acestora din baie în zgură sau pe suprafața zidăriei refractare să constituie factorii limitativi ai procesului de dezoxidare.

În acest sens Nakanishi și Szekely au stabilit un model matematic pentru cinetica procesului de dezoxidare în condițiile unei băi metalice turbulente.

Pe baza modelului matematic realizat au fost comparate rezultatele obținute într-o instalație industrială de tipul ASEA-SKF cu capacitatea de 50t și cel de la scară de laborator, într-un cuptor cu inducție. Analiza efectuată a dus la concluzia că viteza de dezoxidare în cazul unui oțel

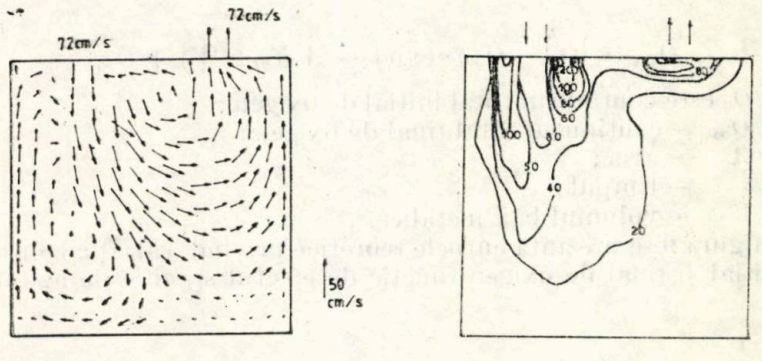


Fig. 7 — Distribuția vitezelor (a) și a energiei cinetice de agitare (b) pentru o instalație industrială de tipul RH.

dezoxidat cu aluminiu este limitată de procesul de ciocnire a incluziunilor și nu de eliminarea lor din baia metalică. De asemenea s-a constatat că viteza de dezoxidare nu depinde de mărimea oalei de turnare.

Dependența dintre energia de agitare și coalescența particulelor se poate exprima prin relația :

$$N = 1{,}67\, r^3\, \rho_1\, \rho_2 \left(\frac{E}{\nu}\right)^{1/2}$$

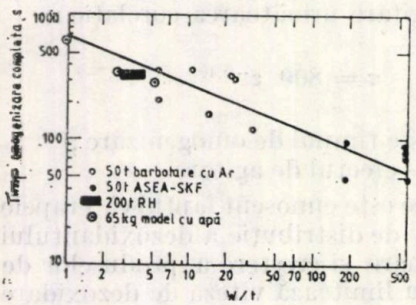


Fig. 8 — Corelația dintre timpul necesar unei omogenizări complete și densitatea energiei disipate în cazul diferitelor moduri de agitare a băii metalice

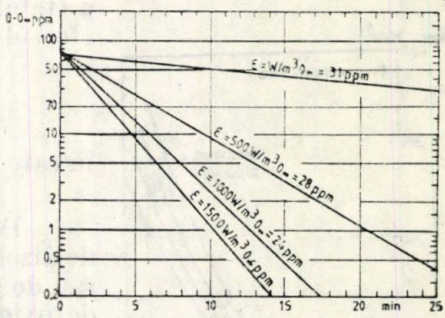


Fig. 9 — Abaterea conținutului de oxigen de la valoarea de echilibru în funcție de timp și valoarea energiei de agitare

în care : N este numărul de coliziuni ;
r — raza particulei rezultate în urma procesului la coalescență ;
ρ_1, ρ_2 — densitatea particulelor ;
E — energia de agitare ;
ν — vîscozitatea cinematică.

Calculele efectuate privind dependența dintre coeficientul efectiv de transfer de masă și energia specifică de agitare scot în evidență o bună corelare cu rezultatele practice raportate de diferiți cercetători. Se poate considera că transferul de oxigen de la baia de oțel poate fi descris de relația :

$$O_{tot} = (O_0 - O_\infty) \cdot \exp\left(-A\, K_{ef} \cdot t/V\right) + O_\infty$$

în care : O_0 este conținutul total inițial de oxigen ;
O_∞ — conținutul total final de oxigen ;
A — aria ;
t — timpul ;
V — volumul băii metalice.

În figura 9 se prezintă curbele teoretice privind variația conținutului total, inițial și final de oxigen funcție de efectul specific de agitare și de timp.

Concluzii

Agitarea băii metalice de oțel conduce la o intensificare a procesului de dezoxidare, fiind asigurate condiții optime atît pentru micșorarea conținutului final de oxigen din baie cît și pentru micșorarea duratei procesului de dezoxidare.

Agitarea inductivă determină cele mai scurte durate de omogenizare comparativ cu restul metodelor cunoscute.

Viteza procesului de dezoxidare este limitată cel mai probabil de coalescența particulelor mici în mari și eliminarea lor din baia metalică.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. Brabie, ș. a.*, Considerații privind termodinamica reacțiilor ce au loc la tratarea prin injecție a oțelurilor. Metalurgia, nr. 10, 1989.
2. *V. Brabie, P. Toboc, G. Neagu*, Tratamentul de injecție în oală mijloc de îmbunătățire a calității oțelurilor și fontelor de turnătorie, Metalurgia nr. 5, 1986.
3. *S. Asai, ș. a.*, Mixing time of refining vessels stirred by gas injection, Trans. ISIJ 23, 1983.
4. *T. A. Engh, N. Lindskog*, A fluid mechanical model of inclusion removal, Scand. J. Metallurgy 4, 1975.
5. *R. Guthrie*, Alloy injection practics and mixing, Scaninject III, Lulea, 1983.
6. *T. Lehner*, Modeller och teorier rorande efterbehandling v stal, MF 1979.
7. *K. Nakanishi, T. Fujii, J. Szekely*, Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel processing operations, Iron and Steelmaking nr. 3, 1975.
8. *Y. Sundberg*, Mechanical stirring, power in molten metal in ladles obtained by induction stirring and gas blowing, Scand. J. Metallurgy 2, 1978.
9. *J. Szekely, N. El Kaddah*, Turbulance and agitation in ladle metallurgical operations, Scaninject III, Lulea, 1983.
10. *H. Sandberg, ș. a.*, Omröringens betydelse vid Al — desoxidation i en Asea — SKF — Shänkugn. Jernkontorets Annaler 155, 1971.
11. *K. Shirabe, J. Szekely*, A mathematical model of fluid flow and inclusion coalescence in the R—H vacuum degassing system, Transaction ISIJ 23, 1983.

Studies on the Kineties of the Deoxidation Processes

The mixing in ladle by stirring and effect of stirring on deoxidation are presented.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1988-1989

Maria Nicolae — Cercetări privind creșterea gradului de puritate a unor aliaje feroase (10.III.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Silvia Vacu

Florin Ștefănescu — Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare a aliajelor turnate în piese (31.III.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Laurențiu Sofroni

Cristian Boiangiu — Aprofundarea cunoștințelor despre procesele fizico-chimice de la producerea feroaliajelor cu mangan în vederea creșterii eficienței economice (20.IX.1989) Conducător științific prof. dr. docent Iosif Tripșa

Francisc Schonberger — Cercetări privind solidificarea pieselor bimetalice cilindrice turnate din fontă (14. XII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Laurentiu Sofroni

Teodora Sabău — Contribuții la studiul proceselor fizico-chimice la interacțiunea metal-formă (17.XII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Silvia Vacu

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTEHNICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE, ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCŢII DE MAŞINI TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE

apare în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physiques pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЕТНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ—САМОЛЕТОСТРОЕНИЕ ХИМИЯ, МЕТАЛУРГИЯ

продолжает прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Составленный на новых основах он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS, ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS, ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES, TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREŞTI
ROMANIA

Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356

1991 FEB 07

Loi 35